元素地球化学

刘英俊　曹励明　李兆麟
王鹤年　储同庆　张景荣　编著

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书是继《地球化学》出版之后、又一部地球化学方面的基础理论及其应用的著作，它为地球化学的各论部分，系编著者在多年教学和科研的基础上，参阅了大量国内外的最新文献而写成。

全书除绪论外，将自然界所有化学元素划分归并为十章，在每章里分别对各种化学元素的地球化学性质、分布分配、迁移和存在形式以及在各种地质条件下分散富集的规律等进行了系统完整的阐述，从中可以全面地了解各个元素在地壳中迁移活动的全部历史，为找寻勘探各种元素的矿床、矿石的综合利用和环境保护、海洋开发、农业土壤等方面，提供了基本的理论根据。

该书适用于地质、冶金和环境保护、海洋、土壤等部门的生产、科研、教学人员以及高等院校有关专业的高年级学生和研究生参考。

元 素 地 球 化 学

刘英俊 曹励明 李兆麟
王鹤年 储同庆 张景荣 编著

责任编辑 李增全 谢洪源

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年10月第一版 开本：787×1092 1/16

1984年10月第一次印刷 印张：34 1/2

印数：精 1—2,450 插页：精 3 平 1

平 1—5,300 字数：812,000

统一书号：13031·2685

本社书号：3695·13—14

定价：布脊精装 9.10元

平 装 8.10元

前　言

地球化学除了研究化学元素共同的一般性问题外，还须探讨各个化学元素的具体的地球化学特性，后者属于元素地球化学的任务。元素地球化学是地球化学中有机的重要组成部分，它具有重要的理论和实际意义。为使有关人员对各个化学元素的地球化学性质和历史有一完整、全面的了解，使自然界中所有化学元素更好地为祖国“四化”建设服务，继《地球化学》一书出版之后，我们特在历年教授本门课程的基础上，又编写了此书。

编写过程中，中国科学院地球化学研究所的许多同志给予大力支持和帮助，提出了很多宝贵的意见，涂光炽、郭承基教授等在百忙中审阅了全部书稿。编写工作中，始终受到校系领导的关怀，徐克勤、张祖还、郭令智和王德滋等教授的指导和鼓励，书中全部图件承徐富林同志清绘，教研室许多同志参加了讨论和协助誊写，在此一并致谢。

本书由刘英俊、曹励明、李兆麟、王鹤年、储同庆、张景荣六同志分工执笔完成。各元素分工编写情况如下：刘英俊编写了绪论、钒、钪、钨、镉、镓、铟、铊、锗、硒、碲、铼；曹励明编写了硅、铝、镁、钙、锶、钡、砷、锑、铋、汞、碳、磷、氮、氢、惰性气体；李兆麟编写了钠、钾、鋰、铍、铷、铯、硼、氧、硫、氟、氯；王鹤年编写了铌、钽、锆、铪、铀、钍、镭、氡、金、银；储同庆编写了钇、稀土、铜、铅、锌、溴、碘；张景荣编写了钛、铬、锰、铁、钴、镍、锡、钼、铂族。全部书稿编写完成之后，由刘英俊、曹励明统一校核和整理，马东升参加了定稿协助工作。

元素地球化学内容十分丰富、广泛。由于我们业务水平所限，资料搜集不够全面，因此书中不足和欠妥之处恐所难免，敬希读者批评指正。

南京大学地质学系地球化学教研室

1980年8月

目　　录

绪　　论

一、元素地球化学的研究任务和内容

在“地球化学”一书中，已经概要地阐述了地球化学的若干一般性问题，而本书则主要是讨论各个元素的地球化学特征。

元素地球化学是地球化学这门学科的重要组成部分，是地球化学的传统研究方向之一，是以地球化学的一般理论原理为指导，来深入研究探讨个别元素的地球化学问题。

元素地球化学的基本任务是：根据化学元素本身的特性来阐明周期表中每一个元素在地球各部分以及宇宙天体中的分布分配情况，在各种地质作用过程中的性状，同其它元素的结合、迁移、集中和分散的规律和原因、形成矿床的条件及在各类地质体中的存在形式，完整地了解每个元素在自然界活动和演化循环的历史，它在找矿勘探、矿石综合利用和环境保护、海洋开发、农业、土壤等方面，都有着十分重要的意义；同时在解决许多地质问题，特别是成岩成矿作用的各种理论问题中，也愈来愈显示出其重要的作用。

元素地球化学的内容相当广泛，主要包括以下几个方面：

1）元素的物理、化学和晶体化学性质。包括元素的原子结构、同位素、化合价、元素的原子和离子半径、离子类型、极化性质、电负性、能量系数以及与其它元素的关系、所构成矿物的晶体化学性质和类质同象关系等。根据元素的这些主要地球化学参数，可以从本质上阐明在各种地质作用过程中元素行为的特征。

2）元素在自然界的分布和分配。研究元素在宇宙、星球、陨石及地球中的丰度和元素在地壳中及不同岩石类型中的平均含量，并进行对比，分析其在各种不同地质体中分配的不均匀性及其地球化学意义，阐明元素分布的规律。

3）元素的迁移形式及赋存状态。探讨地球化学作用中元素的迁移方式及其化学反应过程，以及化学反应时温度、压力、酸碱度、氧化还原电位和热量变化等物理化学条件，揭明元素在自然界中各种可能的赋存形式以及各种形式所占的比例等。

4）元素的演化循环历史。研究元素在各种地质作用过程中表现的行为特征，将之串联起来构成元素的自然演化历史，从时间上、空间上分别进行阐明，特别是着重阐明元素在地壳范围内，内生、表生（包括生物）和变质作用三个演化循环阶段的行为规律。

5）元素的富集途径及主要矿床类型。在以上研究的基础上，总结出该元素在地球化学作用过程中的重要性和主要的富集条件以及找矿方向；随着环境科学的兴起，还应研究阐明元素在生态系统中各个环节的行为及其影响。

二、元素地球化学的研究方法

地球化学的研究方法，对于元素地球化学研究来说都是完全适用的。为了完成元素地球化学的研究任务，特别要强调指出以下几点：

1) 元素地球化学的研究，应密切地同地质结合起来。一般地质学、岩石学、矿床学、矿物学和晶体化学的研究方法，是元素地球化学研究最基本的不可缺少的方法。元素在各种岩石中的分布、元素及矿物的共生组合以及元素存在的状态等，是保留下来的元素活动遗迹，是恢复元素活动历史本来面貌的不可缺少的实际资料，应认真进行积累。

2) 为了确定元素的含量分布及存在形式，需要大量而精确的分析资料。目前引用的具有高灵敏度、高精度、经济、迅速等特点的现代物理、化学的分析测试方法，是元素地球化学研究的基础。正是由于这些方法的不断完善提高，才得以发现很多过去了解得较少的元素地球化学规律。

3) 各种地球化学模拟实验(包括常温常压、常压高温、高温高压等实验方法)，对于了解元素在自然地质作用中的迁移形式、沉淀富集条件、矿物的形成条件和稳定范围、相变以及元素的地球化学行为等是很重要的手段，因此愈来愈被广泛地采用。

4) 运用物理化学、热力学的基本理论分析元素的地球化学规律性更为有效，相律、自由能、生成热的计算及其它热力学分析计算方法，可以从理论上分析地球化学作用能否进行和进行的限度等。元素在共存相(矿物)之间分配的研究，也需热力学的原理来进行阐明。

5) 随着实验测定手段的发展和热力学方法的采用，分配系数成为元素地球化学研究中处理各种人工、天然地质相中元素分配数据的常用手段。根据元素的分配系数和矿物中的浓度，能推知不复存在的岩浆或矿液中的元素浓度，并可用来作为地质温度计等。

6) 在研究元素地球化学时，经常对地球化学作用过程中性质相近似元素的对比值和元素的共生组合关系，赋予突出的地位，由于元素对比值和元素共生组合可灵敏地反映作用的条件变异，因此常以它作为成岩成矿作用重要的地球化学指示标志。

7) 元素地球化学研究，经常遇到大量的样品分析数据，而数据处理问题是一个重要的环节。为了科学地利用数据，正确地解释、推断目前已较普遍地运用具有显著优点的数理统计和电算方法，恰当地应用这些方法，无疑有助于全面、深刻、科学地反映元素的地球化学活动规律。

三、元素地球化学研究概况

元素地球化学方面的研究工作很早就开始了。在地球化学学科发展的早期阶段，主要侧重于元素地球化学的研究。随着科学技术的进步，自本世纪三十年代开始，出现了一系列稀有元素地球化学的著作；二次大战之后，由于对稀有元素资源日益增长的需要，对稀有分散和放射性元素地球化学的兴趣，仍然有增无减，所以在相当长一段时间，对整个地球化学曾主要理解为稀有元素的地球化学，其它元素研究所占的比重较小。而且多数作品都是统计性的，多仅限于岩石及矿物中元素含量分布的研究，很少考虑到决定元素地球化学历史的发展与演化过程。

自六十年代以来，元素的地球化学研究，发生了很大的改变，无论在理论研究上或生产实践上都有着新的进展。在这个阶段中，陆续出版了一些单个元素的完整著作，研究内容不断扩大和深入，使这个地球化学的古老分支领域，进入了一个崭新阶段。目前，元素地球化学的发展也同其它地球化学分支一样，有如下几个特点：

1）研究领域不断扩大，深入研究的元素种类增多。由于分析测定方法的改进，许多过去不能精确测定的、分布量少而且分散的元素，甚至它们的同位素组成，都可以进行富有成效的研究；而且空间分布上既研究陆地岩石和陨石中的元素，也研究海底及月球岩石的成分。由于区域地球化学研究的深入和扩大，也促使元素地球化学走向全球性的研究，同时还扩展到地壳深部及上地幔物质组分的研究。

2）不再像过去那样只停留在元素分布方面的数据积累，而是广泛地应用物理、化学、晶体化学等方面的新成就。由元素的原子结构、物理、化学、晶体化学等性质出发，从本质上阐明元素分布和活动的规律性，同时把元素的活动与作用过程的物理化学条件联系起来，一方面研究元素在不同物理化学条件下的表现，另一方面利用元素活动的规律及其变异反过来阐明成岩成矿时的物理化学条件及作用的机制，后者特别是大量地研究了元素对的比值及元素配分的变化。

3）现代元素地球化学的研究，既加强了理论的研究，也注意了生产上的需要。在生产实践上主要是为找矿及综合利用提供依据，某些元素的浓度或组合分布，可以作为找矿的地球化学标志；对矿床伴生元素的研究，扩大了矿石综合利用的远景，可使贫矿变富矿，一矿变多矿；元素地球化学研究还广泛地应用于环境质量的评价和环境污染及有关地方病的防治。理论上主要通过元素地球化学研究来探讨岩浆起源、成矿物质来源和地球的化学演化等问题，稀土配分的研究是后者明显的实例。同时元素的地球化学循迴也得到了进一步地完善和更多地建立。

4）目前元素地球化学的实验已成为相当活跃的一个方面。对于元素在不同温度压力和酸碱度下的活动情况，得到了科学的验证；对于元素的迁移形式、成岩成矿过程中元素的行为研究，都进行了大量的工作。目前正在向多组分体系实验及挥发分对研究体系的影响等方面发展，使其日益接近自然条件，因而使元素地球化学问题的讨论越来越深入。有关的地球化学实验，特别是阐明有用元素在地质作用过程中分散、富集和成矿条件的研究，将越来越占着重要的地位。

5）在元素地球化学研究中，目前，数理统计及电子计算机已得到比较广泛的应用，从此减少了在整理大量分析资料时人为因素造成的偏差，使对某一地区的岩石或地质体的元素平均成分的认识更加深入了一步，而且也已用之来处理各种地质信息，帮助寻找盲矿的标志，其潜在优越性正在获得充分的发挥。

必须指出，当前元素地球化学的研究进行得尚很不平衡，有一部分元素特别是一些稀有分散元素，近二十年来进行了大量的研究，取得了比较显著的成就；相反对大量存在的造岩元素以及许多有色、黑色等金属成矿元素却研究得很不充分，尚缺乏系统完整的地球化学专门著作。

对近代元素地球化学的发展，做出卓越贡献的国外学者，首先应推 V. M. 戈尔德施密特。在他的名著《地球化学》一书中，几乎讨论了所有化学元素的地球化学行为。比较系统总结的还有 B. И. 维尔纳茨基和 A. E. 费尔斯曼的著作。K. 兰卡玛(1950)和 Th. G. 萨哈玛编写的《地球化学》，对每一种元素的地球化学给予了详细的叙述。A. П. 维诺格拉多夫(1957)曾全面论述了土壤中稀有和分散元素的地球化学。此后，苏联科学院稀有元素矿物学、地球化学和结晶化学研究所编纂出版了《稀有元素的地球化学》，美国哥伦比亚大学 R. W. 法尔布里基主编了包括某些个别元素地球化学专册的丛书。新近 K. H.

魏德波尔主编的《地球化学手册》，系统整理了各个元素的地球化学资料。这些乃是国外元素地球化学的代表性经典文献。

当前，元素地球化学研究发展的重要趋势是，同同位素地球化学互相配合，对地球化学的许多基本问题，如元素起源，太阳系和地球起源与演化、成岩成矿作用机制等进行探索。

总而言之，元素地球化学目前仍处于发展阶段，有关的理论尚待确立，实际应用也有待发展，摆在我们面前的一系列急待深入研究的问题，预料在不久的未来它将会获得更加突破性的进展。

四、元素的发现和利用简史

人类对各种化学元素的认识，是随着生产的发展而不断深入的。随着生产和科学技术的日益发展，人类对元素的认识乃逐渐提高。因此，化学元素的发现是经历过比较漫长的历史时期的。据有关书刊记载，对元素发现的经过，大致可分为下列若干历史阶段：

1）公元前（古代人民所认识的化学元素）：计有 Au、Ag、Pb、Fe、Sn、Hg、Cu 等金属以及碳和硫磺两种非金属。

2）公元前至十七世纪末：主要是 As、Sb、P、Pt 等元素，它们虽没有上述元素那么悠久，但其历史迄今也在数百年以上。

3）十八世纪的化学元素：到了十八世纪，随着资本主义兴起，生产迅速向前发展。在十八世纪，人们接连发现了 H、N、Ti、Cr、Mo、Te、W、U、Mn、Cl、Co、Be、Bi、F、O、Ni、Zn、Zr 等元素。

4）十九世纪的化学元素：在十九世纪，随着工业革命的迅速发展，为大量新元素的发现提供了技术条件，如 Ac、Al、Ar、Ba、B、Br、Cd、Ca、Ce、Cs、Dy、Er、Gd、Ga、Ge、He、Ho、In、I、Ir、Kr、La、Li、Mg、Nd、Ne、Nb、Os、Pd、Po、K、Pr、Ra、Rh、Rb、Ru、Sm、Sc、Se、Si、Na、Sr、Ta、Tb、Tl、Th、Tu（Tm）、V、Xe、Yb 等五十种元素都是在这个世纪发现的，它们的发现速度和数目达到了最高峰。

5）二十世纪的化学元素：本世纪，随着生产的发展，人们又发现了几种较难发现的新元素（如 Rn、Eu、Hf、Lu、Re 等），到四十年代人们已发现了存在于地球上所有的天然元素，甚至没有稳定同位素的 Tc、Pm 二元素也被发现了；随后又人工合成制得了目前为止已知的 105 号所有元素。

关于世界上化学元素的利用历史，根据统计资料，截止十九世纪末，人类利用的元素仅仅 22 种；而自 1900—1970 年的七十年间，被利用的元素为 49 种，即到 1970 年为止，世界上已利用的元素数共计为 71 种。目前我们正处在力求提取利用周期表内所有化学元素的时代，这一任务在不久的未来一定能够完成，而且元素的应用范围必将不断得到扩大。

五、元素地球化学在我国的发展

我国历史悠久，有关元素地球化学知识的萌芽，早在远古时期即已开始，但由于反动的社会制度的束缚，长期没有正常发展。只是对某些金属成矿元素的集中和分散以及它们在时空分布和运动规律方面，积累了一些初步的地球化学资料。

解放后，随着地质勘探事业的蓬勃发展，为元素地球化学研究创造了极为有利的条件。我国在元素地球化学研究方面，是从稀有、稀土元素开始的。五十年代末部分研究成果发表，1963年出版了《中国铌、钽、稀土矿床、矿物及地球化学》和《中国锂、铍矿床、矿物及地球化学》两部专著，此后，南京大学地质系和中国科学院地球化学研究所相继发表了华南花岗岩类中微量元素的地球化学，1972年召开了全国稀有元素地质学术会议，总结交流了我国在稀有元素地球化学方面的研究成果，对进一步寻找这些元素的矿床起了良好的促进作用。最近，由于适应寻找富铁矿和层控矿床工作的需要，又编写了《铁的地球化学》和《中国层控矿床的地球化学》等书，这些都标志着我国元素地球化学的研究，正朝着更深、更广的领域发展。

在我国，元素地球化学正在受到普遍重视，许多专题研究正在广泛开展，高等学校开设了元素地球化学课程，中国矿物岩石地球化学学会成立了元素地球化学专业委员会，这些都将有力地推动研究工作不断向前发展。

由于元素的种类很多，对其分类存在着各种不同的方案，为了便于对比，本书特将地球化学性质相近的元素并为一章(共分为十章)而分别进行叙述。元素地球化学的内容十分丰富，本书不可能详细地讨论每个元素的所有地球化学问题，而只能针对各个元素的特点对其主要的地球化学特征作一概要的介绍和论述。

第一章　造岩元素

第一节　硅

一、硅的地球化学特征

硅位于元素周期表第三周期第四族中，它有三个稳定的同位素，相对丰度分别是 Si^{28}——92.18%，Si^{29}——4.71%，Si^{30}——3.12% 和一个放射性同位素 Si^{32}。

硅的地球化学参数列于表 1-1 中。

表 1-1　硅的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Si	14	28.09	12.1	2.33	1410	2355	$3s^23p^2$	1.9	281,500
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
4−,4+,(2+)	1.176	1.126	0.42 (4+) 2.71 (4−)	8.149	$SiF_6^{2-} \longrightarrow Si + 6F^{1-}$, −1.2			9.5(4+)	8.60 (4+)

说明:

(1) 元素的地壳丰度据 S. R. 泰勒 (Taylor,1964),即 ∋K 值;

(2) EK 值据 A. A. 萨乌科夫 (Сауков,1953);

(3) 地球化学电价据 H. J. 罗斯勒等 (Rösler, 1972) 的"地球化学表" 表-47，其中黑体字为最重要的地球化学电价，带括号者为不重要的地球化学电价;

(4) 表中其余参数均引自"元素周期表"(南京大学化学系编印，1974);

(5) 电离势均为第一电离势;

(6) 离子电位为电价/离子半径的商;

(7) 离子半径，当配位数为 4 时，修正值为 −6%; 配位数为 8 时，修正值为 +3%; 配位数为 12 时，修正值为 +12%;

(8) 本书各元素的地球化学参数表，除特别标明者外，数据来源均与本表相同。

硅在地壳中分布很广，它在所有元素丰度分布的顺序上，仅次于氧占第二位，它也是岩石圈上部最主要的带阳电荷的元素。从地壳向地核过渡，硅的含量逐渐下降，这是因为硅的密度小(2.33)，使它不能大量集中到地球深处有关。硅是典型的亲氧元素，在地壳中由于氧化作用的结果，金属硅实际上在任何地质作用中都是不存在的。它主要与氧结合形成硅氧四面体 $(SiO_4)^{4-}$，并由硅氧四面体以各种形式结合生成不同的硅酸盐矿物* 所以地壳中的硅主要是以硅酸盐矿物的形式分布在各种类型的岩石中，以游离硅氧——

---

* 参看南京大学地质学系编著的《地球化学》一书 224 页。

SiO_2 形式分布的硅仅占次要地位。据费尔斯曼计算，硅酸盐矿物约占地壳总重量的 75%，游离硅氧 12%（主要是石英和蛋白石）。由此可见，硅特别是硅酸盐矿物在元素地球化学中所起的重要作用。硅的地球化学，实质上就是硅酸盐与硅氧的地球化学。

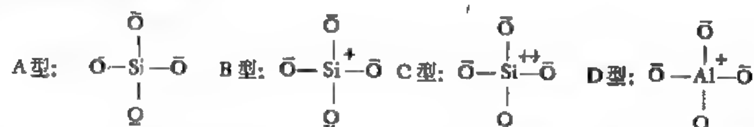
因为硅的离子半径是 0.39 Å，氧的离子半径是 1.32 Å，所以一个硅的阳离子可以被四个氧的阴离子所包围，构成硅酸盐矿物中最稳定的基本构造单位——硅氧四面体。在硅酸盐矿物晶格中，硅与氧的结合较之其它阳离子与氧离子的结合要强得多。

在地壳中硅之所以能与氧形成大量的氧化物及含氧盐，这与硅和氧的电离势大小有关。已知硅最外层电子的排列顺序为 |↓↑|↓|↓| |，氧的排列为 |↓↑|↓↑|↓|↓|。以常见的石英——SiO_2 为例，它是由两个氧原子和一个硅原子组成。由于硅的第三和第四个电子的电离势很高（I_3——769.1 千卡，I_4——1036.6 千卡），而氧的第二个电子的电负性也很高（561 千卡），因此硅只能失去两个电子，氧则各获得一个电子，只有这样石英中硅和氧的结合在能量上最有利。因为这时在电子层构造上硅是 |↓|↓| | |，氧是 |↓↑|↓↑|↓↑|↓|，即 Si^{2+}、O^{1-}，所以石英中含的是正2 价的硅和负1 价的氧。从电离的角度来看，把硅当作 4 价阳离子、氧当作 2 价阴离子是不对的，因为矿物中并非全部都是离子键，实际上往往只有一半离子键，另一半是共价键。

例如镁橄榄石——Mg_2SiO_4，这是一个最简单的硅酸盐矿物，它由一些孤立的硅氧四面体所组成，四面体之间由镁离子起着连结作用，而镁离子本身则被六个大的氧离子所包围，这就表明氧和硅以及氧和镁之间的键性是不同的。因为每一个氧都有一个键与硅相连，与镁只有 1/3 个键相连。因为镁失去一个电子只需要消耗 260 千卡的能量，而硅失去一个电子要消耗 592 千卡的能量，所以硅与氧形成离子键时所消耗的能量，比镁与氧形成离子键时所消耗的能量要大得多。事实上镁橄榄石的构造特点已经证实，氧是负 1 价的，它与硅之间应当是共价键的关系，与镁之间是离子键的关系。

在所有硅酸盐矿物中，氧都是负 1 价的离子，它不管是在简单四面体或复杂的岛状、环状、链状、带状、层状和架状四面体中都一样，可见这并不是一种偶然现象，这个特点首先取决于氧有形成负1 价离子的趋向，硅氧四面体的形成就是由氧的这个特性所促成。当有大量易于失去电子的元素存在时，使所有的氧变成负 1 价离子后，氧为了保持它在能量上处于有利地位，能够与硅形成完全的共价键。当易于失去电子的阳离子数量较少时，某些氧离子为了使它能转变为负 1 价的离子，又可以从硅原子中获得一个电子，产生一个离子键，其余三个电子仍然是共价键。如果没有易于失去电子的原子存在，则氧所需要的电子就得全部从每个硅原子中获得两个电子，使硅氧四面体构成两个离子链和两个共价键。

而硅电离的程度，必然要影响到一定类型硅酸盐构造的形成。在硅酸盐的主要构造中，硅氧的组合形式有以下四种：



A型属于孤立四面体，B型属环状及链状四面体，C型属架状四面体，D型是可以替代C型的另一种型式。A + B 型可构成岛状四面体，2B + C 型构成带状四面体，B + C 型构成层状和双环状四面体。

当硅从原子状态电离为 Si^{+} 和 Si^{2+} 时，Si—O 之间的距离必然缩短。如A型的平均距离为1.70 Å(石榴子石为1.77—1.66 Å，锆石为1.70—1.68 Å)，B 型的平均距离为1.61 Å(绿柱石为1.68 Å或1.60 Å)，C型的平均距离为1.59 Å(β石英为1.61 Å，α石英为1.59 Å，正长石为1.58 Å)，D型的平均距离1.7 Å(正长石为1.68 Å)。

因为各种硅酸盐构造都与它形成时的条件有关，所以在不同介质的条件下，甚至相同元素也可以构成不同的化合物。例如在岩浆熔融体中，由于元素之间可以直接发生相互作用，其作用将取决于元素之间的电子亲和力。而在热水溶液中由于有溶剂的存在，这时元素之间电子的重新分配则通过溶剂间接地进行，这样就会产生另一种结晶方式。

应当指出，虽然绝大多数硅在地壳中只与氧化合，但其它类型的硅化物还是有存在的可能，如文献中经常有关于地球上存在含氮、硼、氢和碳的硅化物的报道，目前尚不能完全证实这种报道的可靠性。硅的卤化物是很有可能存在的（如游离的和呈盐类型式的四氟化硅 (SiF_4) 在自然界中肯定是存在的)。硅的氟化物在火山活动与接触作用中，无疑起着显著的作用，它最后可迅速地转变为一种含硅氧氟化物类质同象杂质的硅酸盐矿物。

据 L. H. 阿列尔 (Aller, 1961) 计算，硅的宇宙丰度对数值为7.5 (H = 12)。应当指出，在大气物理和宇宙化学中，计算元素在宇宙体中的原子丰度，多半以硅原子为10^6来表示该元素的原子数。之所以选择硅作对比，是因为它分布比较广泛、难以挥发，而且在星体物质光谱分析时又易于测定的元素。

硅在陨石和地壳的硅酸盐矿物中，都同样具有比较高的含量。在大多数陨石中，硅主要含在橄榄石和辉石内，例如无球粒陨石中的橄榄石含 SiO_2 为37.2%，顽火辉石为55%，古铜辉石为53%。据 K. C. 康德 (Condie, 1973) 的统计，在贫钙无球粒陨石中，SiO_2 的平均含量为52.56%，富钙无球粒陨石为48.65%。在球粒陨石中的E群为40.31%，H群为36.17%，L群为39.49%，LL群为39.9%。碳质球粒陨石的I型为22.56%，II型为27.57%。在石铁陨石中的橄榄陨铁为18%，中铁陨石为24%，在铁陨石中 SiO_2 含量都在30ppm以下。而玻陨石中的含量则高达73.87%，后一含量与地壳中花岗岩及流纹岩的硅含量很接近。

表1-2　月球物质中硅氧的平均含量(%)

宇宙飞船	玄武岩和辉长岩	角砾岩	月壤	总含量范围
阿波罗-11	40.5	41.5	42.8	35.9—45.0
阿波罗-12	39.6	41.9	41.9	35.1—61.0
阿波罗-14	49.4	49.4	48.1	48.0—49.2
阿波罗-15	45.9	46.1	46.1	44.0—48.8

表1-2中的数值表明：位于月海（阿波罗-11和12）的所有样品中，SiO_2 含量都低于月球高原（阿波罗-14和15）的样品。在高原上的样品中硅氧的含量较高，似乎是因为这些样品中斜长石含量较高所引起。

二、内生作用中硅的地球化学

在地壳火成岩中，SiO_2 的含量大约是35—85%。图1-1中 SiO_2 含量的频率有两个

峰值，一个在 52.5%，另一个在 73% 的位置上。最高一个峰值主要反映花岗岩和凝灰岩中的含量，第二个峰值代表的是玄武岩中的含量。关于 SiO_2 在火成岩中的分布模式，L. H. 阿伦斯（Ahrens, 1965）指出，尽管其它主要元素多属正偏态分布，但硅则属于负偏态分布（图 1-2）。

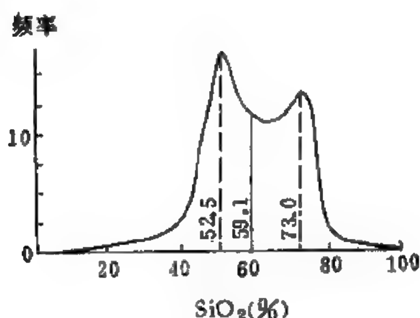


图 1-1　火成岩中硅氧分布的频率（据仿巴什，1962）

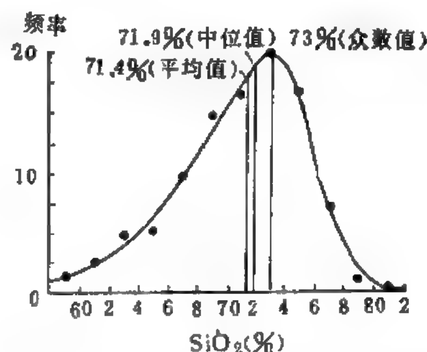


图 1-2　在 797 个花岗岩中 SiO_2 含量的负偏态分布（据阿伦斯，1965）

在岩浆结晶分异过程中，开始时温度较高，以后则逐渐下降；而硅酸盐矿物就是按照它们的熔点高低，先后从岩浆中析出各种不同构造的硅酸盐矿物*。

从正常钙碱性岩浆分异系列，我们清楚地看到硅氧含量表现出有规律的变化。从纯橄榄岩（它是近似于地幔成分岩石的代表）开始，经过辉长岩、闪长岩到花岗闪长岩和花岗岩（后两者是岩石圈上部岩石的代表），其中 SiO_2 含量分别是 40.49，48.24，56.77，65.01，70.18%。正是由于火成岩中硅含量有这种明显的变化规律，才使人们有可能利用它作为指示岩浆分异程度的一个可靠标志。

据 A. A. 别乌斯（Беус, 1972）的统计，在正常结晶分异系列中，硅的前进富集作用可表示如表 1-3。

表 1-3　硅的前进富集作用表

（据 A. A. 别乌斯，1972）

岩石类型	硅的相对含量	硅的相对富集(%)
辉长岩 玄武岩	}100	
闪长岩 安山岩	}117	+17%
花岗闪长岩	132	+15%
花岗岩	148	+16%

表 1-3 中的数值说明，岩石从一个类型过渡到另一个类型，硅的含量平均要增加15—17%。

在碱性岩浆系列中，当硅的含量正常时可产生正长岩及粗面岩。硅含量不饱和时则形成霞石正长岩、响岩及其它似长石类的岩石。据 A. A. 别乌斯统计，这类岩石中 SiO_2 的平均含量分别是正长岩 28.2%，粗面岩 28.9%，霞石正长岩 25.7%，响岩 26.6%。在碱性岩

* 参看南京大学地质学系编著的《地球化学》一书 221 页。

系列中的硅含量与钙碱性系列中的闪长岩和石英闪长岩的含量（26.2% 和 25.5%）相当。

富石英伟晶岩和细晶岩是花岗岩岩浆晚期结晶作用的产物，石英又是热液矿床和石英脉中一种最重要的脉石矿物。实验和理论资料表明（图 1-3），在大多数压力条件下，SiO_2 在水中的溶解度是随着温度上升而增加的，只有在接近水的临界点时才例外。

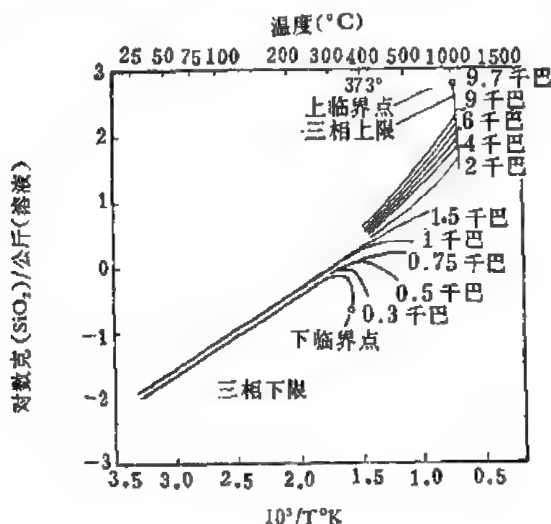


图 1-3　水中石英的溶解度综合图解（据贺伦）

H. D. 贺伦（Holland）还指出：在相应的温度条件下，SiO_2 的其它同质多像体的溶解度比石英高得多。现有资料表明，SiO_2 的所有同质多象体的溶解度，实际上不受所有地质环境中可溶盐的浓度和水溶液的 pH 值的影响。

根据以上 SiO_2 溶解度的资料，并结合含石英热液矿床形成的温度与压力梯度，可以认为绝大多数石英脉形成的温度应当是≳400℃。

三、表生作用中硅的地球化学

根据二氧化硅和硅酸盐矿物在风化作用中的行为，可将它们划分为以下三种不同的类型：1）适于溶解的硅酸盐（如橄榄石、辉石和角闪石等），在土壤剖面中将首先被分解。2）不易分解而易转变为粘土矿物的硅酸盐（如长石和云母），抗风化的能力以钾长石比斜长石强，钠长石比富钙长石的变种强。这种转变作用的机制是极其复杂的，因粘土矿物的形成主要取决于气候、地形、母岩和时间等因素。3）轻度溶解（基本上是稳定）的矿物（如石英），在所有其它矿物分解或转变为粘土以后，它仍可保留在土壤剖面中，这是由于它的溶解度很低，分解得极其缓慢之缘故。

表生带中的水、氧和碳酸都是促使硅酸盐矿物和石英分解的重要因素。当硅酸盐的结晶格架被破坏时，分解出来的硅氧，最初是硅氧的水溶胶，也就是说在天然水中硅主要是以未离解的硅氧分子形式存在，只有在碱性的水中才能出现硅酸根 $HSiO_3^{-}$ 的离子。

在自然界中水凝胶因含有各种杂质元素而被形成具有黄、褐、红、绿、黑等各种颜色的蛋白石变种。在 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 型的蛋白石中，凝胶的质点虽然与石英相似，但它的特性与石英晶体不同，胶体质点是由它的表面特性所决定。所以蛋白石与石英比较，它与玉髓的

特点更接近些。

各种自然水几乎都是可溶性 SiO_2 不饱和水。据测定在河水中 SiO_2 的含量从 2—3 ppm 到超过 80ppm，而世界河水的平均含量大约是 13ppm。至于在土壤水中可溶性 SiO_2 含量比河水大得多，但雨水的稀释作用及蒸发作用对土壤水 SiO_2 含量影响很大。地下水中 SiO_2 的含量变化很大，基本上是含水层岩石性质的函数，如在石灰岩含水层的地下水中，SiO_2 的含量就很低，而来自热泉的地下热水就具有比较高的 SiO_2 含量。有些热泉的浓度可高达 400ppm，当这些水因出露地表而冷却时，由于过饱和作用会使 SiO_2 产生硅华和蛋白石硅华的沉淀。这种热泉中 SiO_2 含量高的原因可能是温度提高了硅氧的溶解度，但有些热泉因产于含玻璃质的火山岩中，泉水与这种岩石反应，通过水解作用会从岩石中析出大量的 SiO_2。

湖水中 SiO_2 的平均值为 2—10ppm，含量比较低而且会产生季节性的变化。当藻类繁殖的暖季，表层水中 SiO_2 的浓度会被减少。在干旱地区的湖中可溶性 SiO_2 浓度一般比较高，有时可达到 700ppm。极端干燥的湖水可被碱化，湖水中有含钠的硅酸盐，其 pH 值可达 10 以上，SiO_2 含量达到几百 ppm。

海水中的硅氧分布表明，无论是水平方向还是垂直方向上，SiO_2 含量变化都很大。在许多地方海水表层的 SiO_2 含量只有 1 甚至不到 1ppm，而在较深的海水中就很快上升到大约 6—9ppm。一般认为海水中 SiO_2 含量的变化主要是生物作用的结果，因为它与海水中的硅藻、放射虫，含硅质海绵和珊瑚等有机体从海水中吸收 SiO_2 有关。当这些生物死亡后其遗体集中到海底，经过分解 SiO_2 又重新进入到海水中。在各个海洋中可溶性硅氧的分布似乎是生物活动的函数。由于生物活动是有条件的，它取决于海水的水平和垂直循环，陆源碎屑物的特点和海底火山提供的物质等。已知太平洋的可溶性 SiO_2 含量就比大西洋高，在太平洋地区很大范围内，还覆盖有硅藻和放射虫软泥，这似乎是因为太平洋中铁镁火山岩物质与陆源碎屑物质的石英质比值高于大西洋，太平洋蒙脱石类及沸石类粘土的丰度亦高于大西洋；可能正是这些因素造成了这两个地区可溶性 SiO_2 含量的差别。

在碎屑沉积物中多数砂岩和砾岩表明，SiO_2 含量都在 65—95% 左右，大多数硅质岩石是石英砂岩、石英砾岩，其中有些几乎全都由石英组成。自然界多数岩石往往含有少量粘土和其它矿物，这样就使砂岩中 SiO_2 的含量降到 50% 以下。如果是磷酸盐和海绿石砂岩，则 SiO_2 含量就降得更低。

在页岩中 SiO_2 含量变化也很大，页岩中一般都含有较细的粉砂质，许多所谓的页岩，实际上是粉砂岩，这种粉砂岩的特征是含有许多石英粉砂，所以 SiO_2 含量较高。如果是钙质、磷酸盐、铁质的页岩，SiO_2 含量会有相应的下降。

化学成因沉积物中 SiO_2 含量最高的是燧石、硅土和硅华及与之有关的岩石，这些岩石的 SiO_2 含量有时可达到 100%。当岩石中含有非硅质矿物的混合物时，硅氧含量可下降至 64%。

石灰岩中含有一些 SiO_2 是正常现象，硅在其中存在的形式有石英粉砂、砂粒、次生石英晶体或燧石结核。

在富铁沉积物中经常有含量不等的硅氧，这取决于含铁建造的类型。在典型的前寒武纪层状氧化铁建造中，就含有燧石的夹层，整个岩石含 SiO_2 往往超过 50%，但在氧化铁的个别层位中 SiO_2 的含量是低的。

在现代沉积物中，硅象在沉积岩中一样含量变化很大，其原因在于陆源碎屑物是一种很复杂的混合物。在它沉积的过程中无疑一定有很多胶状二氧化硅沉积在粘土矿物的边缘上，有一部分胶体甚至结合到粘土矿物的内部。应当指出，现代海洋中虽然有无机成因的硅氧沉积，但这种作用看来并没有有机成因的作用来得重要。已知硅氧的有机沉积作用在淡水中即已开始，可以产生比较纯的硅质沉积物，如硅藻土中 SiO_2 含量可达 90% 左右。在海相沉积物中硅藻软泥和放射虫软泥更占有重要的地位。

关于硅的生物地球化学，虽然已经有许多关于有机物中 SiO_2 含量的数据，但对其中硅所起的生物化学作用的机制还不太了解。

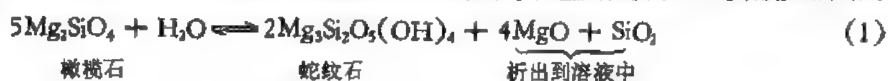
据 R. 赛弗 (Siever)对现代有机体的研究，发现只有少数水生无脊椎动物能累积 SiO_2 在它的骨骼中，如放射虫、硅质海绵、有孔虫。多数动物似乎都是排泄出 SiO_2 而不是将 SiO_2 结合到它们的组织或硬壳中。

然而硅藻在数量上是重要的有机体，它利用水中可溶性 SiO_2 构成自已的骨骼。在许多维管植物的组织中，可以找到蛋白石硅氧，在木贼及某些草的茎中很易找到硅，如木贼的灰分中 SiO_2 含量高达 80%。竹子中含的无定形硅氧凝胶就是乳白石。蛋白石植物岩就是由植物构成的，其中含有无数各种形状极细的无定形硅氧凝胶。

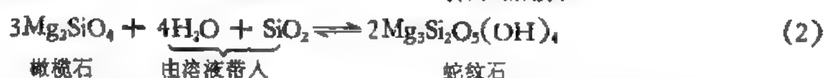
四、变质作用中硅的地球化学

硅在变质岩中的分布表明，在不同类型的岩石中可以有很大的差别，例如石英岩中 SiO_2 的丰度为 97.3%，而大理岩中则只有 12.4%。但一般变质岩可按硅含量的高低大致划分为两类，一类是 SiO_2 含量在 60—70% 之间的高硅氧变质岩，它包括片麻岩、混合岩、片岩，榴辉岩、千枚岩和板岩。另一类是低硅氧变质岩，SiO_2 含量在 45—50% 之间，这包括角闪岩、和蓝闪石片岩。至于变粒岩中硅氧含量则可高可低，不能固定在某一类中。

在岩石发生变质作用过程中，硅的带入或带出作用都可能发生。例如橄榄石蚀变为蛇纹石的过程，按(1)反应进行的 SiO_2 是被溶液带出，而按(2)反应进行的 SiO_2 是被带入到



$$\underset{\text{橄榄石}}{5Mg_2SiO_4} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{蛇纹石}}{2Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \underbrace{4MgO + SiO_2}_{\text{析出到溶液中}} \quad (1)$$



$$\underset{\text{橄榄石}}{3Mg_2SiO_4} + \underbrace{4H_2O + SiO_2}_{\text{由溶液带入}} \rightleftharpoons \underset{\text{蛇纹石}}{2Mg_3Si_2O_5(OH)_4} \quad (2)$$

岩石中。这表明在变质作用的前后，岩石中的硅氧含量往往会产生一定的变化。A. E. J. 恩格尔(Engel, 1958)发现美国埃迪伦德克山西北部的片麻岩中，从上部角闪岩到下部粒变岩，SiO_2 含量从 70% 下降到 66%。而在加利福尼亚的长石石英岩中。从下部到上部的角闪石角岩，SiO_2 含量则没有发生系统的变化。C. W. 本亨 (Burnham, 1959) 指出，美国加利福尼亚的克勒特默厄，高温接触变质作用经常伴随有硅氧的增加 。

第二节 铝

一、铝的地球化学特征

铝位于元素周期表的第三周期第三族，在自然界中铝与硅一样都是以形成氧化物为

主。据费尔斯曼统计，有 250 种矿物晶格中含铝，而其中有 100 种以上（约占 40%）是属于铝硅酸盐矿物。若按重量计算，则铝硅酸盐矿物要占全部含铝矿物的 99% 以上。因而铝硅酸盐矿物是地壳中最重要的含铝矿物。铝的地球化学参数列于表 1-4。

表 1-4　铝的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子密度（克/厘米³）	熔点（℃）	沸点（℃）	电子构型	电负性	地壳丰度（ppm）
Al	13	26.98	10.0	2.702	660.1	2467	$3s^2 3p^1$	1.5	82,300
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
3+，(1+)	1.432	1.18	0.51 (3+)	5.984	$Al^{3+} \longrightarrow Al$，−1.662			5.88	4.95 (+3)

因为自然界中已知只有一种 3 价的铝离子，它和氧离子半径的比值是 0.43，这正好是配位数四与六之间的比值(0.415)，所以铝可分别参与这两种配位的矿物晶格中。人们认为正是由于铝的两重性使硅酸盐矿物的构造复杂化了。矿物中的铝可以有两种不同的存在形式：一种是铝替代部分硅氧四面体中的硅，形成铝氧四面体 $[AlO_4]^{5-}$，另一种是铝与硅氧四面体一起组成了所谓的铝硅酸盐矿物。此外铝也可以金属阳离子的形式存在，这时它被排列在八面体的中心，被八面体六个角上的氧离子所包围(如绿柱石中的铝)，这种六次的配位体多产生在酸性的介质环境中。

在普通辉石中含 $Al_2O_3$8%，其中有 10% 或稍多一点的铝参加到铝氧四面体中；其余部分则以阳离子的形式存在。铝的这种分布特点在普通辉石的分子式 $Ca(Mg、Fe、Al)_2$-$[(Si、Al)_2O_6]$ 中也得到了反映。而在硬玉 $NaAl[Si_2O_6]$ 和锂辉石 $LiAl[Si_2O_6]$ 中，铝含量比较高，且矿物中铝只有阳离子一种分布形式。

长石构造就是硅氧四面体和铝氧四面体连续的三度空间格架构造，其中的阳离子 Na^{1+}、K^{1+}、Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 都位于络阴离子格架的空隙中，硅氧四面体和铝氧四面体在某种程度上是有弹性的，它可以调整格架空隙的大小，以适应阳离子的需要。似长石族矿物是富含铝的硅酸盐矿物，它的构造也象长石族一样，由硅氧四面体和铝氧四面体连结而成，而阳离子(有时还有 Cl、硫酸根和碳酸根离子)则充填在这种格架的空隙中。似长石族矿物易于为酸所侵蚀，这一现象显然是因 Si∶Al 比率较高所引起，例如霞石中 Si∶Al 比率达到 1∶4。

铝硅酸盐矿物的构造(包括链状、带状、层状和架状等类型)，要影响到矿物中铝的含量，已知从链状构造向层状构造演化的矿物中铝的含量有逐渐增加的趋向。在带状构造的矿物中铝原子数为硅原子数 的1/3，在层状构造矿物中，铝原子数已增加为硅原子数的一半。随着矿物类型的不同，硅和铝离子的比例发生相应改变，这并不是一种偶然的现象。正如 B. И. 列别捷夫所指出的，这与被铝离子替代的硅，它只能离解为 Si^{2+}，同时它又要保持着两个共价键的作用有关。当矿物中的硅为铝替代以后，铝为保持硅与氧两个共价键的关系，铝只能离解为 1 价，这样在晶格中阴离子根的负电荷便剩余了 1 价。为了保持晶

格中静电荷的平衡，必须增加一个1价的阳离子，或在铝替代了两个硅离子后，增加一个2价的阳离子；但由于矿物晶格的排列方式是固定的，它的空隙只允许一定数量大半径的低价阳离子所填充，这种对低价阳离子充填作用的限制，实质上就限制了铝对硅的替代作用，使它们在矿物中保持着比较固定的比例。

此外，在某些有相同成分而构造不同的两个矿物变种中，铝的配位数可以不相同，在蓝晶石——Al_2SiO_5 中，铝呈六次配位，而在夕线石中只有1/2的铝呈六次配位，另外1/2的铝则呈四次配位。至于支配铝配位数改变的因素，除与介质的酸性程度有关外，温度变化也是重要因素之一，如在高温时为四次配位，在低温时为六次配位。

铝除能广泛形成氧化物外，亦可与卤族元素形成化合物。但铝形成碳酸盐、硫酸盐，磷酸盐和砷酸盐的现象却极为少见。

据 A. G. W. 卡梅伦 (Cameron, 1967) 测定，铝的宇宙丰度是 8.51×10^4（宇宙丰度标准 $Si = 10^6$）。F. 黑特 (Heide) 测定陨石中铝的丰度为 13,391ppm，其中硅酸盐相为 17,400±1,400ppm，镍铁相为 40ppm，这表明铝在陨石中主要富集在硅酸盐相中。

二、内生作用中铝的地球化学

在岩浆结晶的地球化学作用中，铝与硅有同样重要意义。因为铝与硅一起构成了火成岩中最重要的造岩矿物——长石、角闪石、辉石等。其中仅长石一种矿物就已占火成岩总重量的59.5%。在纯粹的正长石、钠长石、钙长石中，铝的含量分别为9.7%、10.3%和19.4%。似长石族矿物虽然不象一般造岩矿物那样重要，但如霞石，白榴石等矿物中亦含有大量的铝，其含量分别为17%和12.4%。

在钙碱性系列和碱性系列的岩浆分异作用中，可分别形成性质不同的两大类岩石，即酸性的花岗岩和碱性的正长岩及霞石正长岩。众所周知，这两类岩石除可按其中 SiO_2 含量的大小区分外，同时还可按岩石中铝和碱金属元素的含量加以区别。

因为在所有重要的造岩矿物内，铝都可以呈四次配位的形式，分布在铝硅酸盐的络阴离子中，由于 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 时需要增加一个1价的阳离子以补偿晶格中的静电荷，所以铝对1价强阳离子的比例都是1:1，这条规律可应用于所有长石族和似长石族矿物中。当岩浆中1价强阳离子的比例超过铝时，即其比值大于1时，过量的阳离子就要和铝以外的3价离子结合，这样就会形成复杂的硅酸盐。其中最弱的强阳离子钠，可以和3价铁结合在一起，形成象霓石——$NaFe[Si_2O_6]$ 或钠高铁闪石等钠闪石类的矿物，由这种结晶作用形成的岩石叫做钠质火成岩类。钠质火成岩类岩石的特征，是含特殊的霓石及钠闪石类矿物，不含任何铝与氧呈六次配位的矿物（如刚玉、电气石、绿泥石、白云母等）。但在火成岩中属于这类的岩石极为少见。而常见的是奥长刚玉岩类的岩石，后者是由1价强阳离子与铝的比值少于1的岩浆结晶而成。由于这种岩浆中1价强阳离子的数量不足，使铝有可能作为阳离子被固定在六次配位中，它们的代表矿物有刚玉、白云母及堇青石，所以把这类岩石叫做奥长刚玉岩。

上述两类不同的岩石不仅可说明铝在岩浆中的分布规律，同时也适用于某些与铝有关的稀有元素，如 Be、B、REE 和 Zr 等元素的分布。因为在许多情况下，呈六次配位的铝对这些稀有元素在岩石中的分布起着支配的作用。

在作为深成超基性岩浆代表的金伯利岩和苦橄岩中，铝含量分别为2.60%和4.50%。A. A.别乌斯指出，它们在地幔的熔融过程中，大部分的铝几乎都消失了，从而造成在个别地区的纯橄榄岩中铝含量下降到只有0.4%，以后过渡到辉长岩和玄武岩类时，铝含量又有了明显的增加。在辉长岩中铝的平均值为9.1%，地台玄武岩为8.2%，地槽玄武岩为8.6%，海洋玄武岩为8.0%。

人们所以很注意玄武岩中铝含量的变化，是因为实验证实了在9千巴压力的条件下，即相当于地壳15—25公里深处，所形成的是相当于高铝土橄榄石拉斑玄武岩成分的熔融体。当压力增加到相当于35—60公里深时，岩浆的成分就要从富橄榄石的典型拉斑玄武岩转变为富橄榄石的碱性玄武岩。最后压力增加至27—30千巴，即相当于65—100公里深时，由于有石榴子石从熔融体中析出，这就降低了熔融体中的铝含量，而硅含量则略有增加。如果上述实验结果所反映的玄武岩岩浆分异作用的特点是可靠的话，则玄武岩中铝分布的特点，在一般情况下可以作为评价玄武岩成因的标志。

应当指出，在地台区中玄武岩的铝含量，实际上要比地槽区低，约为5%。除高铝土的岛弧玄武岩[(8.8—9.4%(Al)]和中铝土的大陆玄武岩[8.0—8.5%(Al)]外，还有低铝的拉斑玄武岩和碱性玄武岩[7.0—7.8%(Al)]，它以夏威夷和留尼汪岛为代表。据研究夏威夷的岩浆源深度可假设为40—60公里，而它最后的分异作用，深度不大于2—5公里。夏威夷岛的拉斑玄武岩与碱性玄武岩之间铝含量没有明显的差别。

至于洋中脊的玄武岩又与上述海洋玄武岩不同，因为它的铝含量实际上与大陆玄武岩相当，可能是这种类型岩浆形成的深度比海岛的拉斑玄武岩和碱性玄武岩浅。

而基性侵入岩的特点是，它的铝含量比喷出岩高，如大陆辉长岩为9.1%(Al)，大陆玄武岩则为8.2%和8.6%(Al)。虽然发育在个别地区的辉长岩与玄武岩的铝含量是相近的，但一般只有在所谓安山岩建造的玄武岩中，它的铝含量才与大陆辉长岩相当。因此比较富铝的辉长岩浆，一般地可以看作是在地幔上部不太深处熔融作用的产物，被熔离出的拉斑玄武岩浆愈多，则玄武岩浆愈显碱性。因此辉长岩浆同样可以由深处的玄武岩浆，在中等深度(<20—30公里)条件下经局部分异作用而产生。

当从基性岩过渡为中性岩时，铝含量下降得非常少，这种下降没有什么实际意义。例如闪长岩和安山岩中铝的平均值分别为8.9%和9.0%。与大陆辉长岩和玄武岩相比，闪长岩和安山岩中铝分布的离散性是增加了，而且铝含量的任何变化都与区域地质位置无关。

从中性岩过渡到石英闪长岩和花岗闪长岩时，铝含量是平稳地继续下降，其中铝的平均值都在8.6%左右。而在花岗岩特别是酸性喷出岩中，则有比较明显的下降，铝的平均值分别为7.4%和6.9%，所以酸性侵入岩与喷出岩之间的铝含量差别是明显的。可见，侵入岩中只有高硅的超酸性花岗岩存在时，才有象酸性喷出岩那样低的铝含量。

钙碱性系列	富集系数	碱性系列	富集系数(以橄榄岩为基数)
纯橄榄岩	0.4		
橄榄岩	1.0		
辉长岩	4.6	辉长岩	4.6
闪长岩	4.5	正长岩	4.8
石英闪长岩	4.3	霞石正长岩	5.5

花岗闪长岩　　4.3

花岗岩　　3.7

从上列铝的富集系数规律可知，在钙碱性系列中铝在基性岩阶段产生最大的富集，到晚期的花岗岩阶段则有明显的下降。而碱性系列中铝产生的是前进富集作用，铝含量以晚期阶段为最高。

上述关于岩浆岩中铝分布的特点，表明了铝与硅有所不同，硅与氧一起富集在岩石圈上部，而铝则最大限度地集中在玄武岩壳圈中。

在内生作用中铝的地球化学，可以认为随着残余岩浆作用的结束，最后都被集中到伟晶岩脉内，因为铝几乎不会进入到气化热液阶段。如果说热液矿脉中有时亦可见有铝化合物的存在，那么应当认为这是带有次生特征的产物，它可能是围岩中的铝被热液带出所致。因为高温时仍可见铝以下列方式进行迁移：

1）酸性火山喷发（含 CO_2 和 SO_3 等）对围岩中铝硅酸盐的作用，结果形成了绢云母、高岭石、明矾石（可以有工业价值），这种现象可见于许多火山岩地区及某些矿脉中，分布面积颇广。

2）在花岗岩及伟晶岩中铝硅酸盐的自变质作用，结果形成白云母、绢云母、水白云母等。

3）在伟晶岩作用过程的某些地质相中，可产生铝化合物的原生沉积作用。

B-C 地质相：蓝晶石、夕线石、红柱石；

C-E 地质相：钠-钾长石；

D地质相：白云母；

E-F-G 地质相：稀有的硼酸盐（硼铯铷矿和硼铝石）；

F地质相：锂磷酸盐（磷铝石）

G-K 地质相：多种铝磷酸盐（铜铝磷石）；

G地质相：冰晶石等。

三、表生作用中铝的地球化学

由于在自然界中各种铝硅酸盐矿物（如长石、似长石类、辉石、角闪石、云母等），分布广泛，它们在风化作用下都可以转变为粘土矿物，因此它是表生带中最常见的含铝矿物。重要的粘土矿物有伊利石含铝13.5%，高岭石含铝几乎达到21%，蒙脱石含铝11%。

W. 诺尔（Noll）认为，风化作用时，无论高岭石还是蒙脱石，都与作用溶液的pH值及矿物分解时碱金属和碱土金属被带出的数量有关。当上述金属离子全部被循环水带走后，溶液变成含 CO_2 的酸性水时，主要形成高岭石。如果淋滤作用不完全，溶液显碱性及中性时，则形成蒙脱石。

白云母虽然比长石和似长石类更耐风化，但它还是象长石和似长石类一样，最后要通过伊利石阶段才能转变为高岭石。关于黑云母的风化作用知道的不多，而且不可靠，在某些例子中它先变成水黑云母，然后变成蛭石（含Al7.5—9%）。辉石和角闪石通常风化成绿泥石，而绿泥石可能再风化成蛭石。上述风化作用过程中铝的绝大部分只是转变为新矿物的组分之一，并没有被水溶液所带走。

应当指出，在低温条件下形成的粘土矿物中，铝几乎完全不能类质同象替代硅氧四面体中的硅，也就是说，在粘土矿物中的铝要替代硅，比在火成岩的铝硅酸盐中所受到的限制要大得多。所以粘土矿物中铝经常是以六次配位阳离子的形式出现，分布在硅氧格架之外，这说明它明显地不同于在火成岩的铝硅酸盐矿物中的分布。

在表生带的风化作用中，各种原生铝硅酸盐矿物，除形成大量的粘土矿物外，在某种特定的条件下也可以形成三水铝石，水铝石族的矿物(例如在热带地区常见的红土，就是富含氢氧化铝和铁、锰氧化物的残余土壤)。一般认为，在热带、亚热带湿润炎热的气候条件下，经风化作用形成的粘土矿物还要进一步发生红土化作用。这种作用主要是使粘土矿物再分解，使其中的铝和硅分离，硅氧被地下水带走，而铝则在 pH 值约为 5—9，即弱酸性到弱碱性的溶液中产生氢氧化铝沉淀，形成所谓红土或红土型的铝土矿床。上述红土化作用的必要条件，是要有使粘土充分分解的热力学条件和使 SiO_2 被带走或稀释的充足雨量，否则粘土是不能充分分解的，甚至分解后也会重新聚合为粘土沉淀。

关于铝在水中的分布，已知在自然界常见的中性水溶液中，铝的溶解度是很低的。据 J. D. 海姆(Hem)测定(图 1-4)，在 pH 值 5—7.6 的范围内，纯水中 $Al(OH)_3$ 的浓度都在 10^{-5} 克分子/升或 0.27ppm 以下。如果溶液中含有较多的氟化物和硫酸盐时，铝的浓度可以大些，但一般只有在强酸性 (pH 值低于 4.0) 和强碱性的水中，被溶解的铝浓度才会高于 10—100 毫克/升。由于铝的含量太低，因此在一般的天然水样分析中都不测定铝的含量。另一方面由于天然水中还有部分铝以胶体质点形式存在，因此水样中的铝含量应当区分为溶解铝和悬浮(胶体)铝，或是上述两者之和的总铝量。但从已发表的资料中，人们往往不易可靠地判别它是什么样的铝含量，这就给我们分析研究铝在水中的分布规律带来了一定的困难。W. H. 多伦 (Durum) 和 J. 黑弗 (Haffty, 1963) 对世界主要河流的水样，经过滤后用光谱法进行分析，所得铝的浓度范围是 0.012—2.55 毫克/升。河水中的溶解铝和悬浮铝均可带入海洋。据 W.斯卡克特 (Scakett, 1962) 研究表明，在海水中溶解铝的含量接近 0.001ppm，它与悬浮铝含量之和为 0.01ppm。对海底沉积物的研究表明，整个海底都分布有三水铝石和各种粘土矿物，这说明它们被河水从大陆带出来以后，就没有发生过什么变化，因为目前仍认为在海洋中是不可能形成大量粘土矿物的。

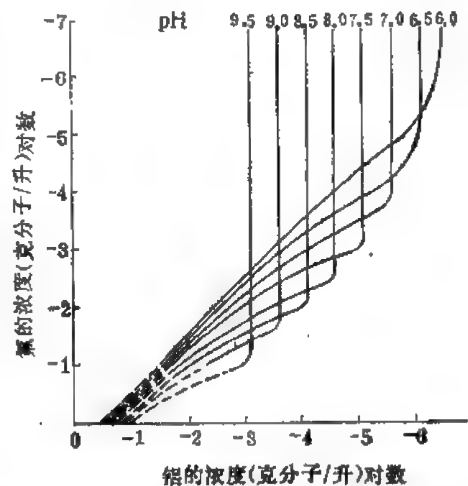


图 1-4 氢氧化铝溶解度与 pH 值的关系图 (据海姆，1968)

实验条件为 25℃，1 个大气压的纯水

在沉积岩中铝的分布表明，真正残余沉积物中铝含量很低，例如石英岩中铝含量为 0.7%，砂岩中为 2.5%，石灰岩中也只有 0.4%。铝含量比较高的都是富含粘土矿物的泥岩和页岩等，如页岩中铝含量为 11%，它比火成岩中铝的平均含量 8.13% 还要高。

据 A. Б. 罗诺夫 (Ронов) 研究，分布在俄罗斯和北美地台的元古代到新生代的粘土沉积物中，铝含量表现出极其明显的下降趋向。这与前寒武纪地槽中基性火山作用很活

跃，而在地台固结以后，基性岩浆侵入的规模明显减少有关。随着时间的推移，无论粘土沉积物还是地台的岩浆岩及副变质岩中，Al_2O_3:SiO_2 的比值都表现出有规律的变化。

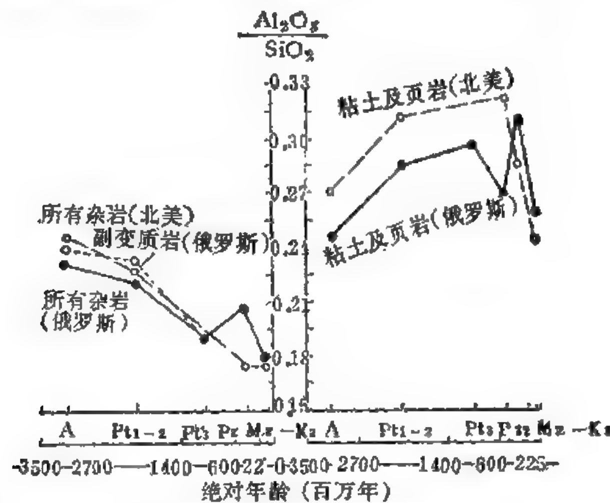


图 1-5　俄罗斯及北美地台的沉积岩及地盾岩石中铝-硅比值变化与时间的关系图解(据罗诺夫，1970)

图 1-5 左面的曲线上，在太古代的正、副变质岩杂岩体中都具有最高的 Al_2O_3/SiO_2 比值，这说明太古代早期基性喷出岩及其风化产物(杂砂岩)的再造与花岗岩化过程中，铝的含量具有继承性。但到晚期阶段随着火山喷出作用强度的减弱及花岗岩化作用的发育等，该比值的大小则有规律地下降。而在沉积粘土岩中(如图右面的曲线所表示)，开始时太古代的粘土岩 Al_2O_3/SiO_2 比值与杂岩体的比值很接近，但随着时间的推移，从太古代到中生代为止，比值是增加的，这显然是与地质条件的变化有关，如地槽范围缩小，地表物质分异程度加强等。到了中生代和新生代 Al_2O_3/SiO_2 比值又开始下降，这与海西和阿尔卑斯造山运动有关，因地台重新上升与侵蚀作用的加强，使沉积物成分又重新变为分异不完全的杂砂岩。

关于有重要经济价值的铝土矿的成因，如上所述，无疑有一部分是属于红土风化壳矿床，也有一部分是属于海相及湖相沉积的铝土矿。海相沉积铝土矿主要产于海盆地的边缘地带，常分布在石灰岩层的不整合面上，如我国贵州的铝土矿，都产于寒武纪白云质灰岩的侵蚀面上。华北铝土矿则产于中奥陶世的侵蚀面上。A. Д. 阿尔汉格尔斯基(Архангельский)认为，铝土矿是海洋及湖泊中铝的化学或胶体化学沉积物。虽然铝的氧化物基本上不溶于河水及海水，但铝善于与广泛分布在沼泽水及河水中的腐殖质生成稳定的络合物，使铝可以进行远距离的迁移。

已知动植物中均含铝，而植物中铝的含量比动物中铝的含量高得多。据 G. E. 豪钦森(Hutchinson, 1945)的统计，在陆生植物中铝的平均值为 20ppm，在陆生动物中为0.5 ppm。由于水是这些物质的基本组分，为了与干的植物或其灰分中的铝含量进行对比，上述浓度显然要有相当的增加，但在正常情况下，陆生植物灰分中铝的平均含量似乎不会超过1%。由于铝在酸性溶液中有较高的溶解度，故生长在酸性土壤上的植物，估计其树液的 pH 值也较低，这种植物中的铝含量应当比一般植物要高。E. M. 奇纳尼(Chenery,1948)对世界植物的铝含量进行过系统的研究，他发现有 1821 种能聚积铝的植物，这些植物的

叶子含铝量都超过 0.1% (干重)，树液都显酸性，其 pH 值范围是 3.9—5.2。H. T. 谢克列特 (Shacklette, 1965) 指出，苔藓中的铝含量比一般高等植物高，其灰分中铝含量达到 4.2%，在促进岩石风化分解的反应中，苔藓有着重要的作用。

关于聚积在植物中铝的存在形式尚未最后确定，但已知在榔树中有含铝的有机络合物，这种物质可溶于水。因植物中聚积有铝，故作为植物遗体堆积物的煤应当含有铝。已知铝是多数煤灰中的主要组分，但也要注意另一种可能性，即部分铝是作为无机沉积物存在于煤中。据 D. 多尔 (Deul, 1956) 测定，在褐煤灰中铝的含最为 6—12%。

第三节 镁

一、镁的地球化学特征

镁是元素周期表第二周期第二族的元素，它与钙、锶、钡一起，称为碱土金属族。镁的地球化学参数列于表 1-5。

表 1-5 镁的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米^3/克原子)	原子密度(克/厘米^3)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Mg	12	24.305	14.0	1.74	651	1107	$2p^6 3s^2$	1.2	23,300
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	FK 值
2+	1.599	1.36	0.66	7.644	$Mg^{2+} \longrightarrow Mg$, −2.375			3.03	2.10

因该族元素的外电子层均由两个电子组成，故易失去这两个电子，形成具有高对称性和稳定结构的 2 价阳离子。它们都具有偶次的原子序数、偶次同位素和偶次电价的偶数性元素。这种具有惰性气体型结构对称性高的球形离子，其主极化能力和变形能力都很低，因此带有无色离子的特点。该族元素依从上到下的顺序，元素的碱性逐渐加强。镁是弱碱性元素，在强碱性条件下能形成 $[MgO_4]^{6-}$，它虽然没有典型酸根的特点，但在晶体中仍然可构成一个四面体的结构单位。

该族元素的碳酸盐被分解为不带电质点的能力，自上而下减弱(例如在常压下 $CaCO_3$ 897℃才发生分解)，故在自然界中常见有 MgO 方镁石，却很少知道有 CaO、SrO、BaO。镁的化合物比锶和钡的化合物更易于溶解，所以镁有较强的迁移能力。

Mg^{2+} 的离子半径与 Fe^{2+}(0.75Å) 非常接近，它们在火成岩中经常存在密切的类质同象关系。由于 Fe^{2+} 离子的半径比 Mg^{2+} 大一些，在晶格中当 Fe^{2+} 替代 Mg^{2+}时会造成晶格的膨胀，这就增加了原有晶格中离子之间的距离，使离子间的静电引力下降，因此引起晶格松弛和熔点下降。

其它可以进入火成岩中替代铁镁矿物的元素有：

1 价元素：Li——0.60Å

2 价元素：Ni——0.69Å，Co——0.72Å，Zn——0.74Å，Mn——0.80Å。

3 价元素： Sc——0.81Å，In——0.81Å。

4 价元素： Zr——0.80Å，Hf——0.82Å。

上列元素由于大部分比较稀有，因此很少因它的类质同象替代而引起镁矿物性质发生显著变化。

镁与碱金属不一样，它既能形成简单化合物，亦能形成在自然条件下稳定的复杂无机化合物。最重要的镁硅酸盐矿物有：橄榄石族的镁橄榄石，石榴石族的镁铝榴石、堇青石，辉石族的透辉石、易变辉石、普通辉石、顽火辉石，角闪石族的镁铁闪石、阳起石系列、普通角闪石、直闪石、纤蛇纹石、海泡石、滑石，云母族的金云母、黑云母，绿泥石族和镁粘土矿物。

考虑到这些矿物的结晶构造，值得注意的是它们都不属于架状构造的硅酸盐。由于矿物中镁是以 6 次配位为主，只有石榴石和尖晶石是 4 次配位，因此在由 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 联结形成三度空间的架状构造中，不能以镁来起电性中和作用。这就决定了镁不能含在长石和似长石类的架状构造矿物中，镁几乎全都被固定在岩浆早期结晶的暗色矿物内。此外呈 6—9 次配位的钙其结晶比镁来得晚，主要是参加到斜长石中。

在非硅酸盐的镁矿物中，以白云石和菱镁矿最重要。镁的氧化物除尖晶族以外是很稀少的。镁的盐类矿物是许多蒸发沉积物中的常见组分。

镁有三个自然同位素，它们的相对丰度分别是： Mg^{24}——78.8%，Mg^{25}——10.1%，Mg^{26}——11.1%。

在宇宙和地壳中，镁都是含量丰富的常见元素之一。据 A. G. W. 卡梅伦的估计，太阳系中镁的丰度是 1.050×10^6（宇宙丰度标准 $Si = 10^6$），与硅的丰度 1.00×10^6 很接近，只有在太阳黑斑中镁的含量才比硅大三倍。

陨石中镁的原子丰度为 9.01×10^5（据 A. П. 维诺格拉多夫，1962），与上述太阳系中的丰度很相近，但在不同类型陨石中镁的含量却有显著的差别。戈尔德施密特指出，陨石中镁的丰度为 12.30%（重量），但在硅酸盐相中镁的含量上升为 16.62%，在硫化物相及金属相中均不含镁。

在地壳中镁的丰度为 2.33%，硅的丰度为 28.15%，也就是说，镁的丰度只有硅的 1/10。若将宇宙和地壳中镁的分布比较一下，就能看出它有明显的区别。镁主要存在于铁镁的正硅酸盐和偏硅酸盐矿物（如橄榄石、顽火辉石和古铜辉石）中，而陨石主要是由这几种矿物组成的。在地壳中，由于物质重力分异作用的结果，比重大的铁镁矿物被集中到地壳深处，硅铝矿物则上升到地壳的上部，而组成地壳上层的火成岩以长石和石英为主，镁铁矿物处于次要地位，因此大大地降低了镁在地壳中所占的比例。

二、内生作用中镁的地球化学

火成岩及其矿物中镁的分布，在地球化学上是属于比较典型的有明显分布规律的元素之一。人们早就知道 MgO 相对集中在岩浆早期结晶的矿物——橄榄石和辉石中，但如果水和氧等挥发分含量超过某标准值时，这些氧化物将转而形成角闪石和云母类矿物。

在原始结晶作用中，镁大部分是存在于铝酸盐-尖晶石 $MgAl_2O_4$ 和石榴子石（铁铝榴石、镁铝榴石）内，因此可以设想，镁是以尖晶石的形式存在于氧化物硫化物壳圈中的。

在硅酸盐地壳中，镁与碱金属元素虽然都是参与主要结晶作用的元素，但镁的地球化学作用与碱金属却根本不同。镁析出的时间经常要早于碱金属，与氧化铁在一起形成含铁镁的硅酸盐矿物。

在岩石主要结晶作用过程中，根据戴里计算的钙-碱性分异系列的各种火成岩，镁铁成分的变化如表 1-6：

表 1-6　岩浆岩中镁铁含量的变化表

（据戴里）

	纯橄榄岩	辉长岩	闪长岩	花岗闪长岩	花岗岩
MgO	46.32	7.51	4.17	1.91	0.88
FeO	5.54	5.95	4.40	2.65	1.78
Fe_2O_3	2.84	3.16	3.16	1.74	1.57
Fe:Mg	—	1.2	1.8	2.3	3.8

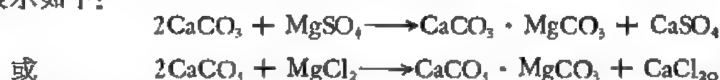
从该系列的早期到晚期，岩石中镁的含量稳定地下降，FeO 含量与 MgO 一样产生了相应的变化，但 Fe:Mg 比值则向晚期上升，这表明了镁强烈地富集在岩浆结晶作用的早期，以纯橄榄岩及类似岩石中镁的含量为最高。通常在早期岩浆硫化物分离之前就已形成了富镁的正硅酸盐-镁橄榄石，当铁含量增加时则形成镁铁橄榄石。若将早期结晶含镁正硅酸盐矿物的成分与岩浆的成分相对比，我们会发现岩浆中硅酸的含量要大于正硅酸盐结晶时对硅酸要求的数量，所以岩浆中的硅酸含量会随着含镁正硅酸盐的析出而产生相对的富集，并使主要结晶作用中期形成的基性岩内，有可能出现纯偏硅酸盐的矿物，或含有来不及沉淀的正硅酸盐杂质的偏硅酸盐。镁的正硅酸盐与偏硅酸盐-辉石相比较，显然是偏硅酸盐中氧化铁的含量增加了。此外，它还能与钙的偏硅酸盐组成复盐，如透辉石及其变种或普通辉石。这些偏硅酸盐矿物正是由于其中的镁离子与铁产生类质同象，使铁镁矿物成为岩石中的暗色矿物，铁是矿物中主要的染色组分。

在岩浆结晶作用的过程中，镁首先以正硅酸盐-镁橄榄石析出，然后是铁镁和钙镁偏硅酸盐-辉石、角闪石，这种作用将一直进行到岩浆的化学成分与这样的长石相适应时才停止(即可能有游离的硅酸析出)。因为在偏硅酸盐析出的最后阶段，残余的镁将直接形成钾镁偏硅酸盐-黑云母，但黑云母照例不会象角闪石那样发生重力分异作用，所以含长石和石英的岩石，其中的暗色矿物大部分均为黑云母或角闪石。由于到长石和石英结晶时，镁已不能析出，因此镁在伟晶岩中极为少见，只有少量的镁磷酸盐，这表明在岩浆的主要结晶阶段已耗尽了岩浆中的氧化镁，在残余岩浆中结晶出的矿物，如果含镁也应当为数不多了。

镁象钙和铁一样很易与岩浆挥发分中的 CO_2 结合，镁碳酸盐的易溶性使它有可能进入到热水溶液中。然而在热液作用阶段，使人们感到兴趣的却是岩浆岩中的无水镁硅酸盐矿物，它们遇到热水溶液会发生水合作用，也就是说，这种作用与热水溶液原来是否含镁无关。例如镁橄榄石水合作用的结果几乎都形成了蛇纹石或有关的含水镁硅酸盐矿物。含镁斜方辉石水合结果可形成滑石、黑云母、堇青石。单斜辉石之类的含铝铁镁矿物

经水合作用，则可形成铝镁含水硅酸盐族-绿泥石族矿物。

在热液镁矿物中镁与钙的碳酸盐复盐-白云石是多种类型热液矿床中的重要组分。从结晶化学观点来看，Mg^{2+}——0.78Å 与 Ca^{2+}——1.06Å 生成复盐而不产生镁与钙的类质同象混合物是很有意义的。原因在于这两种离子的半径差别比较大，以致在低温和中温条件下不能广泛地产生类质同象替换，但白云石中的镁却可以与铁、锰产生类质同象的替换。这种热液次生的白云岩是石灰岩在氯化镁或硫酸镁溶液的作用下形成的，其化学反应式可表示如下：



$$2CaCO_3 + MgSO_4 \longrightarrow CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaSO_4$$

或 $$2CaCO_3 + MgCl_2 \longrightarrow CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaCl_2。$$

一般认为，次生白云岩是富含镁的热水溶液与石灰岩作用的产物，但热液中的镁却并非来源于岩浆中残余的镁，而是热液上升过程中，经过含镁岩石(如原生白云岩)时，从围岩中取得了大量的镁。因此次生白云岩常与原生白云岩密切共生，但又是形成在原生白云岩之后。由于次生白云岩的分布与热液通道有关，所以岩石的产状是判别原生与次生白云岩最可靠的一种标志。

三、表生作用中镁的地球化学

岩浆岩中含镁的硅酸盐矿物在风化作用过程中，最易发生水解形成次生的含水镁硅酸盐矿物。众所周知，镁橄榄石可风化形成蛇纹石，斜方辉石风化形成滑石、镁云母，含铝辉石风化形成绿泥石。

然而，在数量上比含水镁硅酸盐更重要的是，镁作为溶质溶解在水溶液中。由于镁的氧化程度和电价都很稳定，因此决定了在表生迁移过程中镁迁移的形式简单。2价的镁离子 Mg^{2+} 原应象在内生作用中一样，只与 Fe^{2+}、Mn^{2+}、(Zn^{2+})等产生类质同象替代，与 Li^{1+}、Sc^{3+}、Ga^{3+} 发生内潜同晶，这种关系是在内生作用条件下含镁矿物呈淡绿色或淡黄色的重要原因。但在表生条件下的 Fe^{2+} 和Mn^{2+} 却变得不稳定了，它们趋向于形成更高价的离子结果就不得不与 Mg^{2+} 产生分离，从而出现了所谓含镁矿物的净化现象，使它转变成白色或无色的矿物。

岩石风化后镁可被带入地表水中，据 D. A. 列文斯通 (Livingstone, 1963) 测定，河水中镁的含量可自＜1—50ppm，平均值为 4 ppm。目前每年进入海洋的水量为 3.2×10^{13} 吨，这样每年被河水带入海洋中的镁达到 1.86×10^{15} 吨。

在水中镁的迁移形式主要是形成可溶性的氯化物 $MgCl_2$ 和硫酸盐 $MgSO_4$，其次是化学上不分解的含镁矿物的微粒(如粘土矿物的质点以悬浮物的形式进行迁移)。

在残余沉积物中(如石英砂与砂岩镁含量是很低的)，大部分镁都是以绿泥石碎屑的形式出现。电气石是不溶解且耐机械磨蚀的镁矿物，它可成为小颗粒的残余晶体作为重砂矿物含在砂岩及有关的沉积岩中(据统计砂岩中镁的丰度为 0.7%)。

在水解沉积物中镁的含量也很低（如铝土矿以及较高品位的高岭石及耐火粘土，其中 MgO 的含量只有 0.*n*%)。

在普通的土壤、海洋现代沉积物及页岩中，MgO 含量一般在 1.5—2.5% 之间，镁则作为黑云母(大部分分解得很厉害)、白云母(通常变为水白云母)、蛇纹石与滑石等矿物的碎屑残余物出现。所有这些矿物都有一个共同的特点，构造都属于层状晶格类型，与典型水

解粘土矿物密切相关，微小的片状颗粒和粘土矿物一起沉积，在水溶液中的沉积作用与它们具有相同的机械性质。

因镁的行为既与钙密切相关，但又有明显区别，所以在碳酸盐沉积物中镁的沉淀是很有地球化学意义的。我们知道，河水中的阳离子以钙含量为最高，但在海水中绝大部分钙均已被析出，形成广泛分布的碳酸盐沉积物，这样海水中钙的含量就显得很低，而镁在海水中的含量却与它在河水中的含量非常接近，故海水中镁的含量仅次于氯和钠，这表明镁在海水中的富集作用比钙强而比钠弱。由于河水不断地把镁补给到海洋中，因此镁在海水中的丰度相对比较稳定。虽然海水中的一部分镁要产生碳酸盐沉淀，但大部分镁象钠一样还是被保留在海水中，而表生作用中镁的特点则位于钙与钠之间，其迁移的途径仍与钙有密切的关系。

在深海沉积物中常见有少量自生的白云石，它是镁碳酸盐和纯钙碳酸盐共同沉淀的产物，是钙和镁的复盐。这些盐在水中的溶解度，实际上是由水解作用所决定。由于镁氢氧化物的碱性比钙氢氧化物弱(虽然溶解在海水中镁的数量是钙的三倍，但是海水并未为镁碳酸盐所饱和，反而沉淀比钙碳酸盐更困难)。因此在碳酸盐沉积物中更常见的是含镁方解石而不是白云石。在现代和古代沉积物中都曾观察到有潟湖白云石，在大陆海岸和暗礁的内潮区能形成白云石也是确实的。这两种环境中白云石形成过程相同，主要与海水的蒸发作用密切相关。白云岩与海相石灰岩的互层是海水浓度周期性变化的结果，这种变化是由来自外海的水流汇集与蒸发作用交替发生所引起。

在浅海中未见现代白云岩的形成。此区促使镁固定下来的，只有与有机体活动有关的镁方解石沉积作用。在深海中白云岩的现代成因与海底火山活动有关，因为 $MgCO_3$ 的溶解度是随着温度的上升而下降，所以海水随着海底火山活动被加热，促使 $MgCO_3$ 沉淀而形成了白云岩。

古老的碳酸盐岩石在成岩作用过程中，其孔隙溶液中的镁可使石灰岩转变为白云岩。它形成的机会一般是随着岩石年代的增加而上升，而且古老沉积物埋藏的深度较大，这意味着当它具有比较高的温度时，有利于白云岩形成。

表 1-7　有机体分泌的硬质部分——方解石中镁的含量（%）

（据蔡弗，1954）

有机体种类	镁的含量(20℃)	镁的含量/℃	温度范围(℃)
海藻	5.0	0.167	5—28
有孔虫	3.4	0.127	0—28
海绵	3.0	0.156	13—26
鱼狗珊瑚	3.7	0.098	0—25
海胆	3.2	0.089	5—28
海星	4.2	0.075	3—26
蛇尾纲	4.2	0.072	0—26
海百合	3.7	0.055	−2—28
介形虫	2.2	0.095	0—26
十足目	3.1	0.055	2—23
螺蛳	0.9	0.028	5—28

在蒸发沉积物中形成的镁矿物种类很多，主要有光卤石、水镁矾、钾盐镁矾、杂卤石

等。

镁的生物地球化学作用相当重要，它是低等植物中固定的微量组分，是高等植物中叶绿素的基本组分，是光合作用的催化金属。

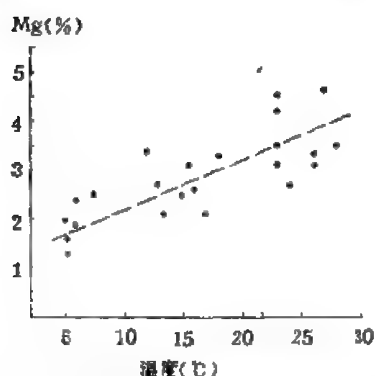


图 1-6 海胆的方解石部分中镁的含量与温度的关系(据察弗，1954)

某些海相有机体非常富含镁，如海藻的钙质部分含 $MgCO_3$ 达 25%，而有孔虫、棘皮动物的甲壳和骨骼中镁的含量则比较低。

克拉克早在 1922 年就指出，在温暖海水中的有机体与冷海水中的有机体相比较，前者镁的含量有规律地高于后者。K. E. 察弗(Chave, 1954)的研究亦证实了上述的规律(图 1-6)，他还发现有机体中镁的含量还与有机体的物系种类有关，例如在表 1-7 中列举的各种有机体，以藻类镁的含量最高，而种类级别高的螺蛳，镁的含量却比较低，并表现出单位温度镁的含量变化，与有机体物系种类的复杂性有关。

第四节 钙

一、钙的地球化学特征

钙是元素周期表中第四周期第二族的元素，它的地球化学参数列于表 1-8 中。

表 1-8 钙的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Ca	20	40.08	29.9	1.54	842—8	1487	$3p^64s^2$	1.0	41,500
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
2+	1.974	1.74	0.99	6.111	$Ca^{2+}\longrightarrow Ca$, −2.76			2.02	1.75

钙有六个稳定同位素，它们的相对丰度是 Ca^{40}——96.97%，Ca^{42}——0.64%，Ca^{43}——0.45%，Ca^{44}——2.06%，Ca^{46}——0.0033%，Ca^{48}——0.185%。其中 Ca^{40} 有一部分是 $K^{40}\beta$-衰变的产物。

钙是常见的元素，它的丰度在地壳中仅次于氧、硅、铝和铁占第五位，在整个地球中则占第七位，在陨石中占第八位，在太阳中占第十位。在自然界中能形成各种含钙的矿物，因为钙在地球化学作用中是一个比较重要的元素。

钙的电子构型是 $4s^2$，它易于失去两个外层电子而成为 2 价的阳离子 Ca^{2+}，它的电负性为 1，是个真正的金属元素，在大多数化合物中钙与强电负性的元素氧(3.5)、氟(4.0)结

合，能形成以离子键为主的化合物。据计算，离子键可占79%，而共价键只占21%。在离子化合物中，金属元素的配位数主要取决于正、负电荷离子的相对大小。钙离子半径与典型阴离子氧和氟半径的比值在0.7—0.8之间，这个比率的配位数相当于6—8，所以钙离子的配位数不可能固定不变。

与钙离子半径相近的其它元素可按电荷及离子半径大小排列如下（据戈尔德施密特）：1价离子：Na——0.98，Ag——1.13。

2价离子：Mn——0.91，Cd——1.03，Yb——1.1，Hg——1.12，Sm——1.26，Eu——1.27，Sr——1.27，Pb——1.32。

3价离子：Lu——0.99，Yb——1.00，Tm——1.02，Er——1.03，Tl——1.05，Ho——1.05，Y——1.06，Dy——1.07，Tb——1.09，Bi——1.1，Gd——1.11，Eu——1.13，Sm——1.13，Nd——1.15，Pr——1.16，Ce——1.18，La——1.22。

4价离子：Ce——1.02，U——1.05，Th——1.10。

自然界中常见钙的类质同象有以下几种：1)钙与钠的类质同象在火成岩中是最典型的一种替代，岩石学正是利用Ca-Na的类质同象关系作为划分岩石类型的标志之一。其原因在于Ca^{2+}离子与$(Al_2Si_2O_8)^{2-}$络阴离子之间的静电引力，比Na^{1+}离子与$(Al_2Si_2O_8)^{2-}$络阴离子之间的静电引力强，因而使钙长石的熔点(1550℃)比钠长石的熔点(1118℃)高得多。这种特性造成在火成岩结晶过程中，由钙质长石至钠质长石的先后结晶顺序，以及斜长石晶体中的带状构造。除斜长石外，辉石、角闪石、黄长石等矿物中都有这种类质同象替代作用存在。2)钙与镁的类质同象也是火成岩中常见的现象。然而，这种替代在热液及表生作用中显得更重要。3)钙与稀土元素的类质同象是在钙矿物中最有经济价值的替代作用，主要含稀土元素的钙矿物有磷灰石、钠锆石、异性石、烧绿石等。4)钙与铅的类质同象只发生在矿化作用阶段。

费尔斯曼对钙的能量分析表明，按其析出的时间及其与其它元素的关系，可划分为以下两个系列：

A系列　　岩浆作用系列

	Mg^{2+}	Ni^{2+}	(Co^{2+})	Fe^{2+}	Mn^{2+}	$\|Ca^{2+}\|$	Sr^{2+}	Ba^{2+}
EK值	2.15	2.18	2.15	2.12	2.00	|1.75|	1.53	1.35

B系列　　交代作用系列

	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Mn^{2+}	$\|Ca^{2+}\|$	Pb^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
EK值	2.20	2.18	2.15	2.12	2.10	2.00	2.00	|1.75|	1.65	2.10 2.15	1.53	1.35

钙在A系列中的位置表明，它不可能是早期结晶作用最早的产物，在绝大多数情况下，它的析出是与较晚阶段结晶的偏硅酸盐有关。例如在辉石中Ca常与Mn、Fe在一起，在角闪石中Ca则与Na在一起(因半径相近)。

至于在B系列中，钙可以被系列左面的具有高EK值的元素所替代，但有部分元素在强氧化条件下由于离子电价的改变，因此不可能与钙进行类质同象替代。

在火成岩中钙可以象镁一样形成一些简单的硅酸盐（如硅灰石——$CaSiO_3$，斜硅钙石——Ca_2SiO_4），但这些矿物极少形成在岩浆结晶作用中，较多见于火成岩与石灰岩接触带的夕卡岩中，所以在岩浆结晶作用中一般不形成简单的钙正硅酸盐和偏硅酸盐，比较常

见的是形成含钙及其它金属的复杂硅酸盐，这种钙矿物在岩浆结晶的岩石中几乎占完全支配的地位。最重要的含钙复杂硅酸盐矿物有钙长石，纯钙长石位于斜长石系列中钙的一端，在构造上属于架状硅酸盐，斜长石中的 Ca^{2+} 与 Na^{1+} 类质同象作用的同时，伴随有 Al^{3+} 与 Si^{4+} 的类质同象，使矿物中的电荷保持着平衡。复杂的含钙硅酸盐矿物还有透辉石、普通辉石、透闪石、普通角闪石等。而钙镁橄榄石、钙锰橄榄石、钙铝榴石、钙铬榴石等只见于变质岩中。此外，钙还可含在磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐和氟化物中，这些矿物中钙都属于主要组分，例如磷灰石、方解石、文石、硬石膏、石膏、氟石等，大多数是在温度较低的条件下形成的含钙矿物。

钙在太阳系中的丰度为 7.36×10^4（宇宙丰度标准 $Si = 10^6$），它比镁的丰度 1.050×10^6 低 2 个数量级。在陨石中钙的浓度变化可达到 3 个数量级，富钙的无球粒陨石含 CaO 14.3%，球粒陨石平均含 CaO 1.8%，石铁陨石平均含 CaO 1.1%，石陨石中含钙最贫的是贫钙无球粒陨石，含 CaO0.9%，在铁陨石中几乎不含钙。陨石中的钙大部分含在透辉石（普通辉石）和斜长石中，少数钙可形成陨硫钙石。由于陨石中 CaS 的生成热比较高，因此就形成了这种特殊的钙硫化物。如果陨石中的氧化电位很低，这时它们不会被氧化，如果它形成在火成岩中无疑将会被氧化掉。至于在地壳中钙的丰度则增加到 4.15%，这时钙与镁的关系则与在太阳系中的情况相反，而是钙的丰度高于镁的丰度的 1.87%。

二、内生作用中钙的地球化学

在岩浆结晶分异作用的早期，主要形成富镁的橄榄石和顽火辉石，这时钙并未析出而是停留在熔体中。但根据熔体组成的不同，有时钙又可以被析出形成钙斜长石，随着岩浆结晶分异作用的主要阶段开始，将有更多的钙被析出，其数量可达到最大值，以后向结晶分异作用的晚期转移，钙含量又逐渐下降。

上述钙的这种分布特点表明，镁与钙的地球化学是有差别的，虽然它们都是参与硅酸盐岩浆结晶作用的主要元素之一，但是钙却不象镁那样明显地属于基性元素。因为在超基性岩中钙一般只占次要地位，它在基性和中性岩中才占重要的位置。据测定在最早期形成的富镁火成岩——纯橄榄岩中，CaO 含量最低只有 0.3%，在结晶作用晚期的残余岩浆中（例如花岗岩及某些霞石正长岩中），CaO 含量亦可低于 1%，而最高的 CaO 含量是在辉长岩、斜长岩以及玄武岩中，可达到 8—14%。

在岩浆岩中，无论是斜长石或其它暗色的铁镁矿物，都可为含钙的矿物，它所以能相对地在较早的阶段析出，其原因是钙长石在高温时比钠长石稳定，事实上钙经常是以铝硅酸盐（即斜长石）的形式析出，斜长石中钙含量的变化也很有规律，一般以基性岩中斜长石的钙含量为最高，这时岩石中的暗色矿物主要是富含镁，钙含量则很低；当到了结晶作用的晚期，暗色矿物中的钙含量才有增加的趋向。

据克拉克计算表明，辉石、角闪石是火成岩中最重要的铁镁矿物。考虑到闪长岩中辉石和角闪石中钙的平均含量以及火成岩中钙的平均含量，可以认为：火成岩中钙的总含量约有一半含在铁镁矿物中，而另一半则含在铝硅酸盐矿物——长石中。但从矿物析出的先后顺序来看，钙进入架状硅酸盐矿物中，比进入链状和带状硅酸盐矿物中容易。此外，层状构造的硅酸盐矿物——云母一般是不利于钙的进入，钙云母极少出现也证实了这一点。

钙不仅是火成岩重要造岩矿物中的主要阳离子，而且在许多副矿物(如磷灰石、榍石、氟石)中，钙也是重要的成分。磷灰石和榍石是岩浆结晶分异作用中最早析出的矿物，而氟石却是晚期阶段的产物。

在岩浆成因的碳酸岩中，所含矿物大部分是钙矿物，主要有方解石、白云石、铁白云石和含钙的副矿物磷灰石、钙钛矿和氟石。据 O. F. 塔特尔和 J. 齐廷斯(Tuttle, Gittins, 1966)综合了 35 个碳酸岩分析得出 CaO 的平均含量为 28.4%(重量)，其中 CaO 的最大值和最小值分别为 53.6% 和 12.7%。实验证明为水所饱和的钙碳酸盐熔体在大约 1 千巴时，其液相线的温度在 700℃ 以下，所以碳酸岩的结晶温度是比较低的。含有 $NaAlSi_3O_8$ 和 $CaAl_2Si_2O_8$ 附加组分的复杂体系中，在成分上液体的不混熔范围很宽，液体相中 CO_2 分压高与温度的下降都有利于产生不混熔(例如钠长石、钙霞石和碳酸盐的结晶相可与未饱和的碱性硅酸盐熔体和含有溶解硅酸盐的碳酸盐液体共存)，这表明碳酸岩与某些碱性岩之间有着密切的关系。一般认为，碳酸岩的成因是碱性超基性岩浆结晶分异作用的晚期阶段所形成的残余富碳酸盐和硅酸盐的流体。当温度降低时，依次形成含有少量碱性长石、碱性辉石、碱性角闪石及黑云母的碳酸盐。

至于在气化-热液阶段，钙和镁都只有次要的意义，这时分布较广泛的钙矿物有氟石，其它较稀少的矿物还有硅硼钙石、斧石(钙的硼铝硅酸盐)、黝廉石、沸石等。此外，在热液矿脉中常见的方解石和白云石，其中钙质的来源往往被认为与围岩有比较密切的关系，但实际上是与岩浆还是与围岩有关常感到不易判断。

黝廉石是热液蚀变的产物，这是钙在热液作用过程中发生重分配的一个有意义的例子。这种蚀变作用发生在岩浆岩的斜长石中，蚀变的结果使斜长石分解形成两种矿物，一种是钠长石，它仍然保存着原有斜长石的假象，另一种是针状的黝廉石族矿物，散布在钠长石中，这种矿物的分子式是 $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$，其中的铝有时部分被 3 价的铁或锰所替代，故在原始的斜长石中，钙长石带状分布的情况，可以由黝廉石的分布反映出来。

三、表生作用中钙的地球化学

表生作用中岩浆岩的钙矿物很易遭受风化而分解，各种钙矿物耐风化程度依下列顺序增长：钙斜长石→钙辉石→钙闪石。在斜长石族中以钙含量高的斜长石比钙含量低的风化得更快，所有硅酸盐中的钙质均可转变为可溶性的重碳酸钙而被水溶液所带走，但部分钙可形成碳酸盐和硫酸盐暂时留在风化带中。

从表 1-9 中可知，河水和海水中的钙含量有明显差别。因为风化作用时钙可以重碳酸盐的形式溶解在水中，而且大陆上广泛分布的石灰岩及火成岩都是为地表水提供钙的源泉，所以在河水及湖水中钙的含量远超过了钠。但在海水中它们之间的含量却正好相反，钠却占绝对优势，这是因海洋中钙可产生大量碳酸钙的沉淀，而钠仍大量保留在海水中的结果。

在残余沉积物中钙的含量都很低，除以碳酸钙为胶结物的多孔砂岩或砂岩、砾岩外，一般沉积物中 CaO 的含量都在 1% 以下。在泥质沉积物中 CaO 含量也不高，因为水解沉积物是由细分散相的颗粒组成，其颗粒都曾经过长期的淋滤作用，这正是硅酸盐矿物去钙的一个最有效的作用。V. M. 戈尔德施密特曾测定过 212 个海相沉积物样品，结果是除磷

表 1-9 表生作用循环中的钙、钠含量与钙钠比值

(据 K. 兰卡玛, 1949)

介　质	Ca (%)	Na (%)	Na:Ca
火成岩	3.63	2.83	0.78
湖水及河水的可溶性固体	20.39	5.79	0.28
海水的可溶性固体	1.15	30.62	26.63
泥质沉积物(页岩)	2.23	0.97	0.43

灰石和碳酸钙以外，CaO 的平均含量只有 0.5% 左右，很个别的情况下，泥质沉积物的 CaO 含量才会超过 1.5%。一般认为，这些过量的 CaO 与泥质沉积物的沉积过程中，含有风化的火山灰带来的含钙长石、辉石、角闪石有关。反过来，人们可以利用钙含量作为沉积物中是否含有火山物质的标志(例如当泥质沉积物中以硅酸盐形式出现的 CaO，其含量超过 1.5% 时，即可作为其中含有来自玄武岩或安山岩质火山灰的证据)。

至于在脱水后的氧化铁及氧化锰沉积物中，实际上许多情况下都不含钙，或只含微量碳酸钙的混入物。

碳酸盐沉积物可以广泛分布在各种环境中，因为钙只有在过量碳酸根的情况下，才能形成可溶性的重碳酸钙。当溶液中的碳酸根分压下降时，重碳酸钙即可被分解为不溶碳酸钙而沉淀，$CaH_2(CO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2CO_3$。例如含有过量 CO_2 的泉水，当它出露地表与空气接触时，即可析出过量的 CO_2，使部分钙形成碳酸钙而沉淀。又如在沉积环境中的藻类或更高级的水生生物吸收了水中过量的 CO_2，可使钙成为粉末状的碳酸钙沉淀。在沙漠条件下特别是一些没有出口的水盆地，由于地下水的上升与不断蒸发，可造成碳酸钙在土壤表面或近土壤表面处析出，形成盐碱性很高不利于植物生长的土壤。

应当强调指出，碳酸钙的沉积作用主要发生在海洋中，它的沉积约占现代海洋沉积物每年沉积总量的1/5。据测定在现代深海沉积物中 CaO 的含量大约是 15%，在所有沉积物中 CaO 含量大约是 12.5%。

在海洋中碳酸钙的沉积作用有几种不同的形式，一部分钙碳酸盐是以胶体溶液形式产生沉淀，或是细粒碳酸钙质点的悬浮溶液或碎屑颗粒被带到海洋中产生沉淀。

碳酸钙以溶液形式存在于海水中的数量，取决于它的溶解度，当海水被碳酸钙过饱和时，过量的钙碳酸盐将产生沉淀。碳酸钙的沉积有一部分是无机作用，另一部分则与生物的有机作用有关。控制海洋中碳酸钙沉淀的因素有：温度、光照、含盐度、压力和水深，其中最重要的两个因素是温度和水深，因为它又在不同程度上控制着光照、压力和含盐度，温度不仅决定着海水中碳酸钙的饱和程度，而且还控制着生物的分布。J. D. 米利曼(Miliman) 在研究现代海洋中碳酸钙沉积作用时，按水深的不同把海洋划分为三个不同的沉积区：1) 滨海区：指浅水环境；2) 浅海带：指浅水环境到深海的过渡带；3) 深海带：指深度超过 200 米的深海区。

H. 沃坦伯格(Wattenbeg)指出，整个海洋的表层都稳定地为碳酸钙所饱和，在热带海洋的表层过饱和作用可高达 300—700%，到水深 150 米处才达到平衡。在海水中碳酸钙的溶解度一般是随着温度和 pH 值的增加而下降，随着 CO_2 分压的增加而上升。不同的季节也能影响到海水中碳酸钙的饱和度(以芬兰湾为例)。夏天，海水从大气圈中吸收 CO_2，并为 $CaCO_3$ 所轻度饱和。秋天，海水的饱和程度下降，并有 CO_2 析出进入大气圈。冬天，海

水的温度和 pH 值都保持稳定，水中 CO_2 系统与大气圈达到平衡，这时水是酸性的 $CaCO_3$ 也不饱和。春天，浮游生物开始生长，海水吸收 CO_2，水的碱性明显增加，海水中的 $CaCO_3$ 又趋向饱和，这时有利于碳酸钙的沉淀。

碳酸钙还有另一种沉淀形式，这就是海相有机物的沉积。因为许多海相的动物和植物的硬质部分都可含碳酸钙，有时还有硫酸钙和磷酸钙。已知海相有机物的骨骼中 $CaCO_3$ 就是重要的组分，有些几乎全部都由 $CaCO_3$ 所组成(表 1-10)。

表 1-10 某些海相有机物骨骼中钙的含量表

化合物	有孔虫 (*Orbiculina adunca*)	钙质海藻 (*Lithothamnium erbescens*)	磷质腕足类 (*Discinisca lamellosa*)	珊瑚 (*Mussa* aff. *M. dipsacea*)
$CaCO_3$	89.76%	81.59%	8.35%	99.71%
$CaSO_4$	—	1.12%	8.37%	—
$Ca_3P_2O_8$	微量	微量	75.17%	微量

一般认为，在现代海洋中碳酸钙的化学沉积只限于热带浅水，富含文石的沉积物中，而深海沉积的碳酸钙都是有机成因的。据罗杰斯(Rodgers)研究认为，在地质历史上，前寒武纪的碳酸钙沉积多数属于化学沉积，到古生代早期随着贝类动物的发育，在浅水地区的化学沉积开始让位给有机沉积作用，到白垩纪随着有孔虫的发育，钙质软泥的重要性增加了，这时浅水地区的有机沉积在数量上也让位给深海有机沉积，化学沉积作用几乎接近停止。据 J. D. 米利曼计算，现代海洋中碳酸钙沉积的分布，在深海的沉积占 67%，大陆坡沉积占 24%，其余 9 %中只有 2 %在礁石上，7% 在大陆架上，总之，绝大部分沉积作用都与有机体的活动有关。

当成岩作用时，碳酸盐沉积物可发生溶解和再沉淀，但这种变化只能发生在溶液中，而在干的沉积物中绝不会发生这种作用的转变。对于影响碳酸盐成岩作用的因素目前还不十分了解。这种成岩作用有时能保持平衡，有时又因吸附作用、成核作用和溶解作用的影响而变得不太稳定 (Berner, 1966)，因此在沉积物历史中成岩作用的起点不是固定的，有时开始得很早，有时它延续的时间则很长。

当钙质沉积物沉淀时经常有残余的有机体参加到沉积物中，当成岩作用时有机物则发生分解，被析出的 NH_4^+ 和 CO_2 可进入溶液中，在嫌气条件下还可产生 H_2S。由于间隙溶液中 pH 值的变化会使化合物产生溶解或沉淀。因此成岩作用使方解石→方解石或由

表 1-11 某些海洋有机体软质部分的钙含量[新鲜样品 (%)]

(据维诺格拉多夫，1953)

	平均值	变化范围	样品数
软体动物:			
各个部分	0.26	1.3—0.01	42
肌肉	0.25	1.0—0.01	14
肝	0.70	1.3—0.55	6
无脊椎动物的血	0.51*	1.38—0.40*	17
鱼的软质部分和肌	0.10	1.26—0.02	51
肉血	0.16	0.33—0.08*	22

* 为每升的克数。

方解石→文石这种溶解与再沉淀作用是很常见的。而由文石→文石或方解石→文石的变化却极为少见，因为文石只有在不含溶液的岩石中才能长期保存。

钙是所有植物中的固定组分，并能起一定的生理作用，Ca^{2+} 离子可消除 K^{1+}、Na^{1+} 和 Mg^{2+} 的毒性。对于调节土壤的酸性，钙是个重要元素，因此它能影响植物的生长。

动物中亦经常含有钙，它可含在外表和内部的骨骼、软组织及组织液中。在脊柱骨中所含的钙(包括三钙磷酸盐、碳酸钙和氟化钙)。在一些低等动物中，骨骼的钙质可部分为镁或全部为硅所替代。这些钙盐的数量多及难溶的性质，使得钙成为动物构造成分中的重要元素。钙又是脊椎动物生理作用的基础。

第五节　钠

钠是 1807 年戴维所发现的，它位于元素周期表第三周期第一族，属碱金属元素族，是地壳中最丰富的元素之一。钠的同位素丰度如下：Na^{23}100%；Na^{22} 不稳定，半衰期为 2.6 年；Na^{24} 不稳定，半衰期为 15.0 小时。

一、钠的地球化学特征

钠的主要地球化学参数列于表 1-12。

表 1-12　钠的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Na	11	22.99	23.7	0.97	97.81	892	$2p^6 3s^1$	0.9	23600
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
1+	1.858	1.539	0.97	5.138	$Na^{1+} \longrightarrow Na$, −2.711			1.03	0.45

钠是典型的亲岩元素，它的电子构型为 $3s^1$，故易于失去一个电子成为 1 价的阳离子，它与阴离子化合时易于形成氧化物、卤化物。

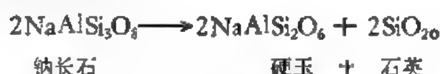
钠是地壳中广泛分布的元素，它能形成大量独立矿物。自然界中钠矿物有 206 种，大部分是硅酸盐，约占矿物总数的 48%，磷酸盐占 17%，石盐 4%，碳酸盐 8%，硫酸盐 15%，硼酸盐 5%，其它为锑酸盐、硝酸盐等。自然界中分布最广的钠矿物有歪长石、斜长石、霓石、硬玉、霞石、蓝闪石、钠闪石、方沸石、方钠石、天青石、石盐、钾盐、氟盐、冰晶石、泡碱、硝石、硼砂、钙芒硝、芒硝、无水芒硝等。

关于长石中 Na-Ca-K 的关系，有关著作已作了不少讨论。由于钠的离子半径与钙(0.99Å)相近似，因此在斜长石系列中钠和钙可以产生类质同象置换，$Ca + Al \rightleftharpoons Na + Si$。在不同温度条件下钠可以按不同比例在斜长石中与钙成连续类质同像，形成钙长石-

钠长石系列。此外，在沸石中亦可产生钠与钙类质同像置换：$Ca \rightleftharpoons Na$，$NaCa_2 = Na_3Ca$。

钠与锂离子半径(0.82Å)相差达30%，不易产生类质同像，但在锂辉石中可以发生。钠和钾离子半径(1.33Å)相差为33%，因此类质同像受到一定限制，只有在高温状态(高于660℃)时才能形成固熔体化合物，温度下降则钠与钾分离形成条纹长石。此外，钠可以在辉石及角闪石中产生类质同像置换：$Ca + Mg = Na + Fe$ 及 $Si \longrightarrow Al + Na$。钠在矿物中配位数以8和6居多。

在不同温度压力条件下可以形成不同的共生矿物，在高压条件下长石是不稳定的，例如在高压下钠长石可析出硬玉和石英：



$$2NaAlSi_3O_8 \longrightarrow 2NaAlSi_2O_6 + 2SiO_2$$

钠长石　　　　　硬玉　+　石英

钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)在压力为20—30千巴时，可以分解成长石、蓝晶石和石英。



$$3CaAl_2Si_2O_8 \longrightarrow Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 2Al_2SiO_5 + SiO_2$$

斜长石是钙长石和钠长石的混合晶体，在一定的温度条件下当压力增加时，首先影响到钙长石，然后是钠长石，最后在长石组分中钠长石渐渐消失。

钠在矿物中还可以含在包裹体内，不少热液矿床矿物中，含有具 NaCl 子晶的多相包裹体。

(一) 钠在宇宙及地球中的丰度

据不同作者统计钠的宇宙丰度是在44200—63000($Si = 10^6$)之间。据尤里测定的数值(1952)为51000 ($Si = 10^6$)。

陨石中钠的丰度为0.73%，Na/K比值为5.2，K/Na比值为0.19。据我国吉林、江苏等地球粒陨石的统计，钠的含量为0.78%(Na)，其中吉林陨石为0.63%(Na)，K/Na比值为0.14。

表1-13　各种类型陨石中钠的含量表

陨石类型	Na(%)	含量范围	Na/K	K/Na
橄榄石古铜辉石球粒陨石	0.60	0.58—0.67	6.2	
紫苏古铜辉石球粒陨石	0.70	0.65—0.77	6.05	
球粒陨石(94个样品平均)	0.73		5.2	0.19
L群(53个样品平均)	0.77		4.8	0.20
H群(41个样品平均)	0.68		5.2	0.18
球粒陨石的硅酸盐相	0.90		5.2	0.18
	0.27		3	0.3
无球粒陨石(23个样品)	0.43	0.003—0.91	6.5	
碳质球粒陨石(14个样品)	0.36	0.14—1.05	8.9	
铁陨石	0.05	0.04—0.005		
玻璃陨石	1.02	0.38—1.32		

据马逊(1966)统计，球粒陨石的钠含量为0.68%(Na)，伊顿(1969)统计则为0.64%(Na)。橄榄石古铜辉石和紫苏古铜辉石球粒陨石中钠含量与球粒陨石的平均值相近似。无球粒陨石、碳质球粒陨石、铁陨石则比球粒陨石含量低，而玻璃陨石则较高(表1-13)。地球中钠的含量为0.67%，与球粒陨石中的含量相近。

二、内生作用中钠的地球化学

(一) 岩浆作用中钠的地球化学

岩浆作用的钠主要分布在造岩矿物中，在碱性岩、花岗岩中可形成较多的钠矿物。岩浆实际上可被看作为由许多阳离子和阴离子（包括部分氢氧根离子）组成的一个离子熔体，其中的阳离子对阴离子的亲和力，在一定限度内为相对电位所控制。硅的离子电位(8.3)比钠(0.99)高，因此岩浆作用过程中，首先形成大量 SiO_4，并以不同方式联结成各种硅酸盐矿物。由于钠离子的电位小，因此不能在岩浆作用过程中与硅争夺氧，不能从属于任何一个氧阴离子，只能被迫占据在硅氧四面体的空隙中。

钠在地壳中的平均含量为 2.22% (Na)，大陆地壳为 3.37% (Na)，侵入岩平均值为

表 1-14　主要岩浆岩类型中钠的平均含量表 (ppm)

超基性岩		基性岩		中性岩		酸性岩	
涂、魏	维	涂、魏	维	正长岩（涂、魏）	闪长岩(维)	富钙（涂、魏）	贫钙（涂、魏）
4200	5700	18000	19400	40400	30000	28400	25800

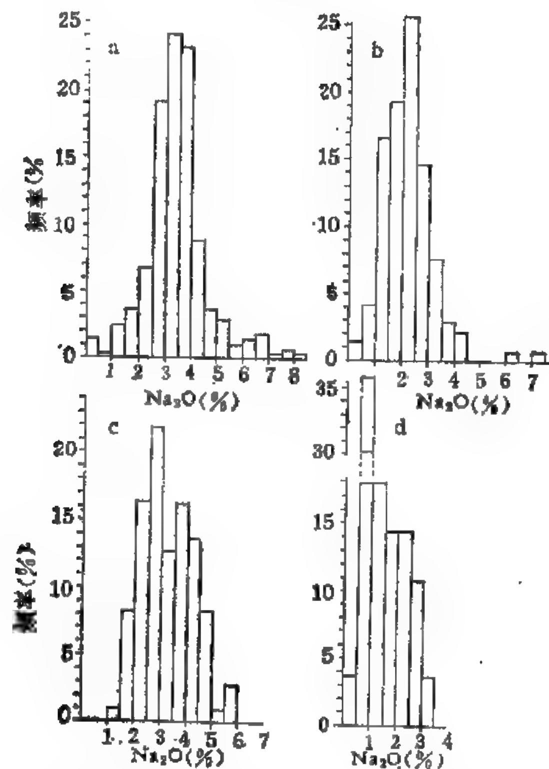


图 1-7　澳大利亚岩石中 Na_2O 的含量

a——花岗岩 (SiO_2>70%)，329 个样品分析，算术平均值=3.43%；
b——花岗岩 (SiO_2<70%)，145 个样品分析，算术平均值=3.16%；
c——闪长岩，113 个样品分析，算术平均值=3.25%；
d——苏长辉长岩及超基性岩组合，28 个样品分析，算术平均值=1.53%

2.85%(Na)。在超基性岩、基性岩中钠含量较低，碱性岩和酸性岩中较高。钠在岩石中的含量随 SiO_2 含量提高而增加（图 1-7），特别富集在含长石较多的岩石中，如霞石正长岩等

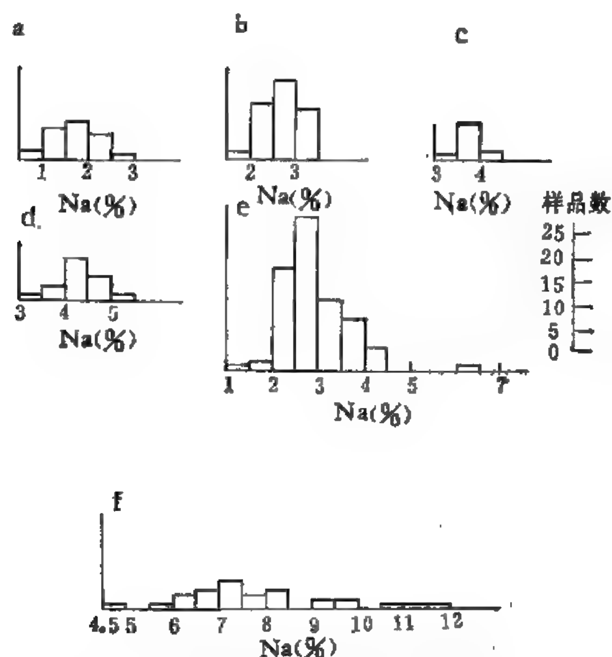


图 1-8 不同类型岩石中钠含量的直方图

a——辉长岩，23 个样品分析； b——闪长岩及石英闪长岩；42 个样品分析； c——二长岩，11 个样品分析；
d——正长岩，19 个样品分析； e——花岗岩，90 个样品分析； f——霞石岩，29 个样品分析

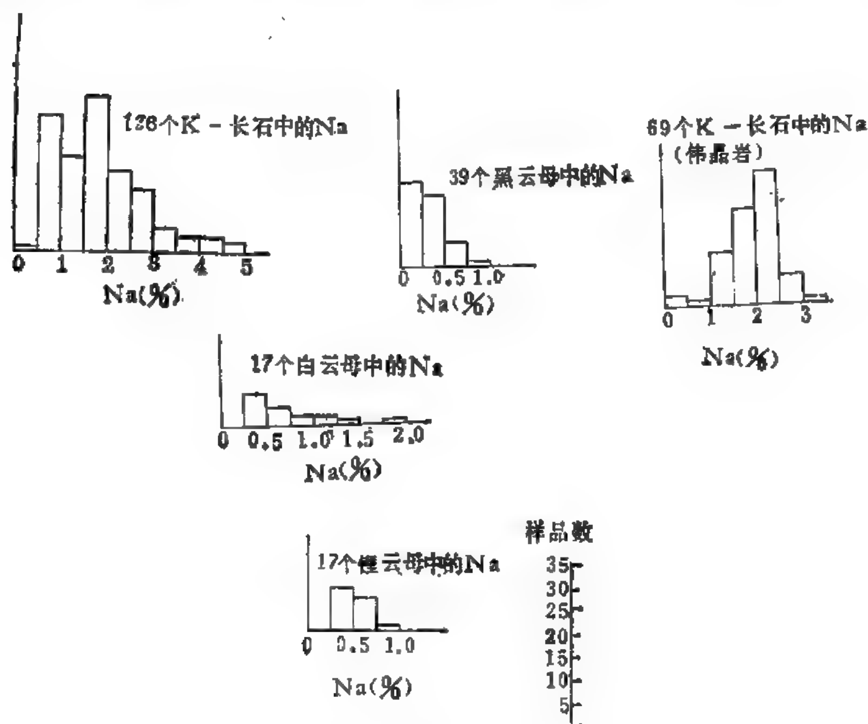


图 1-9 造岩矿物中钠的含量

(表 1-14)。根据不同作者统计,超镁铁质岩石钠的含量变化在 740—5700ppm 之间(纯橄榄岩)。斯塔贝特(1967)等利用中子活化法分析了 113 个超镁铁质岩石,钠的含量算术平均值为 1040ppm, 镁铁质岩石中钠含量平均为 1490ppm, 阿尔卑斯型铁镁质岩石为 520 ppm, 斜长岩中为 12200—16900ppm。在基性岩中的辉长岩和橄榄辉长岩含钠为 1670 ppm。从上述可知,基性岩及超基性岩中钠含量均低于地壳平均含量。在这些岩石中钠主要分散在辉石或长石中成类质同象置换(图 1-8, 1-9)。

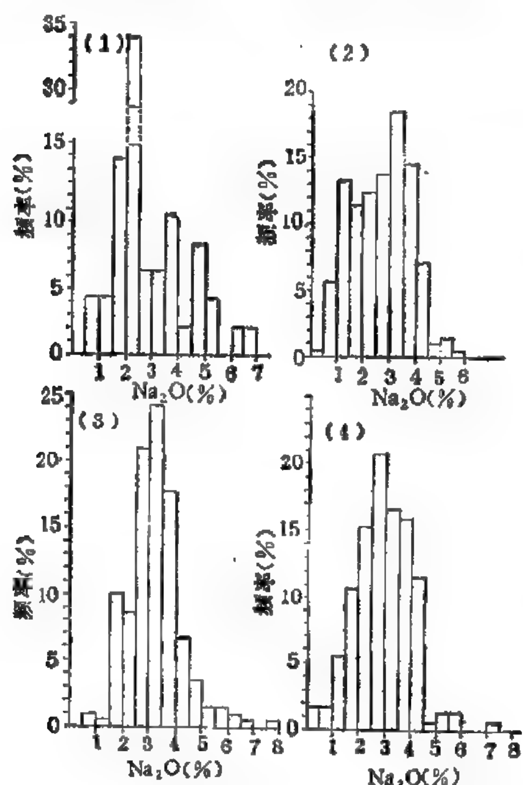


图 1-10 澳大利亚玄武岩中 Na_2O 的含量

(1) SiO_2>54%, 47 个样品分析,算术平均值=2.87%;
(2) SiO_2 54—50%, 210 个样品分析,算术平均值=2.67%;
(3) SiO_2 50—46%, 220 个样品分析,算术平均值=3.24%;
(4) SiO_2<46%, 184 个样品分析,算术平均值=2.88%

碱性岩中钠的含量明显地比基性岩高,平均为 38900ppm (Na), 变化范围是 19400—55600 ppm。它比钠在地壳中的平均含量高,碱性岩系列与钠质火成岩浆密切相关。岩石中碱含量经常是 $Na_2O \geqslant K_2O$, K/Na 比值为 0.35。钠在岩石中主要分散于造岩矿物内,并形成钠质矿物(如霓石、霞石、钠闪石等)。在碱性岩浆系列中钠倾向于晚阶段增加(如在霞石正长岩、异性霞石正长岩、流霞岩中钠含量较高。在岩浆作用过程中由于钠的富集,往往使稀有元素(Nb、Ce、Th 等)增加,钠可与稀有元素组成络合物 $Na_2(NbF_7)$、$Na_2(TaF_7)$ 等进行迁移。岩石中稀有元素含量经常是 Nb > Ta, Nb/Ta 比值为 10—200, $\Sigma Ce > \Sigma Y$, $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 比值为 34, Zr/Hf 比值为 > 50, Th > U。

在中性岩中钠平均含量为 31000 ppm(Na), 比钠在地壳中的丰度高。我国闪长岩中平均含量为 3.16%(Na), 石英闪长岩中为 2.73% (Na)。据我国长江中下游 35 个中性岩体(花岗闪长岩、花岗闪长斑岩、石英闪长岩)统计的钠含量为 3.04%(Na), 钾含量为 2.8%, Na/K 比值为 1.08, 这些岩体与长江中下游的铜、钼、铁矿床形成有密切关系。

表 1-15 不同类型侵入岩中钠和硅的含量表

岩石类型(样品数)	SiO_2(%)	Na(%)	Na_2O(%)
酸性侵入岩 (794)	68.9	2.9	3.9
中性侵入岩,包括霞石岩类型 (810)	54.6	3.8	5.1
中性侵入岩,霞石岩除外 (635)	54.6	3.1	4.2
碱性侵入岩,包括霞石岩类型 (637)	48.2	1.9	2.6
碱性侵入岩,霞石岩除外 (721)	48.4	1.7	2.3
超镁铁质侵入岩(182)	43.8	0.6	0.8

花岗岩中（据戴里的计算）钠的平均值为 2.58%(Na)，Na/K 比值为 0.85，略高于地壳中的平均含量。华南不同时代花岗岩中钠的平均含量为 2.33%（Na），Na/K 比值为 0.61。不同时代花岗岩中，雪峰期含量较低，为 2.22%(Na)，燕山期为 2.81%（Na），从时代较老的花岗岩到时代较新的花岗岩中钠的含量升高。在同期花岗岩中从早阶段到晚阶段，钠含量增加［如湖南邓埠仙、瑶岗仙等岩体的早阶段黑云母花岗岩中，钠含量分别为 2.45% 和 3.58%(Na_2O)，晚阶段白云母花岗岩中则较高，为 3.28% 和 3.81%(Na_2O)］。钠主要分散在花岗岩的长石中，随着温度的变化钠以不同比例加入到斜长石内，并在晚阶段形成钠长石。钠的富集可以提高稀有元素的含量。

喷出岩中钠的地球化学行为与侵入岩相似，一般含量比侵入岩高，具有从基性喷出岩到酸性喷出岩钠的含量升高的趋势。玄武岩中钠的平均含量为 2.04%(Na)，含量范围是 1.34—3.18%(Na)，Na/K 比值为 2.04，其中以碱性玄武岩比拉斑玄武岩高，我国福建新生代火山岩从沿海向大陆，由拉斑玄武岩—橄榄玄武岩—玻基橄榄辉岩演化，钠含量分别为拉斑玄武岩 2.412%、橄榄玄武岩 3.2%、玻基橄榄辉岩 2.91%(Na)，该区的平均值为

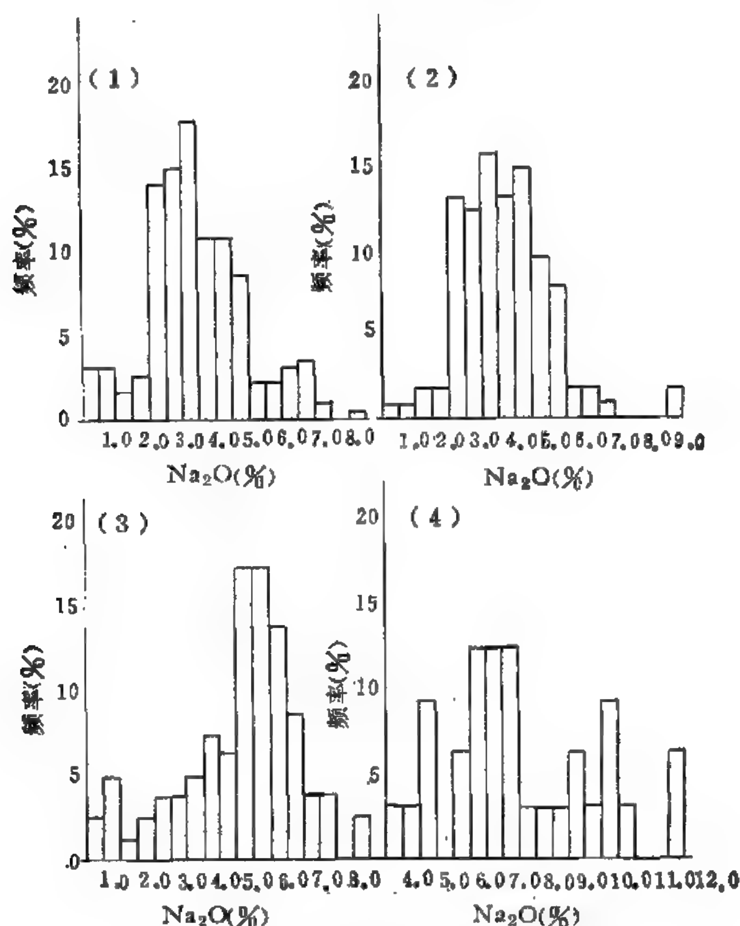


图 1-11　澳大利亚岩石中 Na_2O 的含量

(1) 流纹岩，229 个样品分析，算术平均值=3.4%；
(2) 安山岩，114 个样品分析，算术平均值=3.76%；
(3) 粗面岩，81 个样品分析，算术平均值=4.70%；
(4) 含霞石及方沸石的粗面岩，32 个样品分析，算术平均值=7.18%

2.88%(Na)，Na/K 比值为 2.32。此外，我国西北地区属海底喷发的细碧岩中钠含量为 3.18%，比玄武岩含量略高。钠在安山岩、粗面岩、响岩中含量高达 2.46—6.56%(Na)，酸性喷出岩流纹岩中钠的含量为 2.48—2.51%(Na)(图1-11)。

（二）伟晶岩中钠的地球化学

在伟晶岩阶段的岩浆残余熔体-溶液中，由于挥发分的富集，钠可以获得进一步的集中。伟晶岩演化的实质是碱金属的替换。在原生结晶阶段，可分为 Na-Ca、K、Li 三种阶段；交代阶段又可分为 Na、K-(Rb)、Li-K-Rb-Cs 三个阶段。钠主要在交代阶段的钠长石化伟晶岩内集中，在早期结晶的块状微斜长石伟晶岩中，钠的含量较少，为 1.74—2.44%(Na_2O)。由于含钠质溶液对早期结晶的伟晶岩进行交代形成钠长石伟晶岩，因此钠的含量明显增高，达 5.32—9.79%(Na_2O)。我国新疆 3 号伟晶岩脉的不同作用带中，Na_2O的含量有明显的变化，在早期 K-Na 阶段，钠含量为 3.13—3.3%，晚期 Na-Li 阶段上升，高达 4.0—2.9%，到末期钾阶段钠明显下降，为 0.44—0.17%(Na_2O)(表 1-16)。此外，在不同类型伟晶岩中，钠的含量明显不同，微斜长石伟晶岩为 2.88%(Na_2O)，钠长石化伟晶岩为 3.21%，钠长石、锂辉石伟晶岩为 4.44%(Na_2O)，相应的 K_2O/Na_2O 比值为 3.29→0.33→0.48；即钠长石化伟晶岩中 K_2O/Na_2O 比值有明显下降。在伟晶岩中不同深度的钠含量也不同，如某钠长石-锂辉石伟晶岩中近表部钠含量为 3.23%(Na_2O)(48 米)，深部(192 米)钠增加到 4.23%(Na_2O)。综上所述，整个伟晶岩发育过程中，在时间与空间上，钠含量均产生明显的变化。钠长石化作用过程往往导致稀有元素的集中，形成绿柱石、铌铁矿、钽铁矿、细晶石等矿物。钠长石化的强弱与矿化有密切关系，故可作为稀有金属伟晶岩的找矿标志。

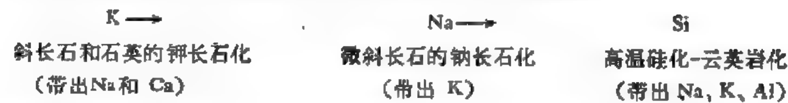
表 1-16 新疆3号伟晶岩脉结构带名称及钠、钾、锂的含量

结构带名称(自外向内)	Na_2O	K_2O	Li_2O
I 文象变文象伟晶岩带	2.20	2.02	0.05
II 糖-晶状钠长石带	5.32	7.70	0.25
III 块状微斜长石带	2.44	7.98	0.06
IV 白云母-石英带	2.44	2.11	0.14
V 叶钠长石-锂辉石带	5.20	0.83	1.86
VI 石英-锂辉石带	2.73	0.83	2.25
VII 白云母-薄片状钠长石带	4.66	3.82	1.14
VIII 薄片状钠长石-锂云母带	3.94	6.88	2.57
IX 核部块状微斜长石带	1.48	14.45	0.07
IX₂ 核部块状石英带	0.17	痕	0.04
全脉	3.335	3.765	0.61

（三）气成热液作用中钠的地球化学

岩浆作用后常在岩体中发育气成-热液自变质交代作用，与花岗岩有关的气成-热液碱质交代作用表现为钾长石化-钠长石化-云英岩化或锂云母化，即碱质交代作用表现为 K-Na-K(Li)的演化。由碱质交代作用形成的钠长石化、云英岩化花岗岩(变花岗岩)在地壳中广泛分布，并密切与稀有元素矿化有关。上述的碱质交代作用会随着溶液中酸性的

增加而加强，蚀变花岗岩中碱的最大相对活动性变化系列如下：



钠长石化花岗岩中钠的含量比未蚀变花岗岩中钠的含量明显偏高，不同类型钠长石变花岗岩中钠含量范围量 2.3—5.7%，少部分达到 7.17—7.85%，Na_2O/K_2O 比值为 0.98—1.35，NaO/K_2O 比值变化在 0.98—1.35。岩石中钠长石含量达 19—84%，平均为 4.2—4.9%(表 1-17)。

表 1-17　在变花岗岩中 Na_2O 的分布

变花岗岩类型	样品数	Na_2O	K_2O	Na_2O/K_2O
含绿柱石、黑云母、二云母弱钠长石化花岗岩	5	4.1	4.2	0.95
含绿柱石、白云母、钠长石化花岗岩	13	3.5	3.5	1
含钽铁矿、铜铁矿、锂云母、天河石、钠长石化花岗岩	27	5.5	4.2	1.3
含锆、铌矿物黑云母-钠长石化花岗岩	11	5.25	3.9	1.35
含锆、铌、稀土矿物、钠闪石-钠长石化花岗岩	32	4.9	4.1	1.195

按巴尔特方法对不同类型变花岗岩及未蚀变花岗岩计算，带入 Na 的原子数为 54(+16)—101(+68)，带出K为 47(−10)—25(−32)(表 1-18)。花岗岩中的钠长石化为稀有元素的富集提供了有利条件，在高温高压气成-热液中，钠往往与挥发分和稀有元素组成络合物迁移，而气相则往往按下式往右移动 $M\Gamma + E^n\Gamma_n \rightleftharpoons M(E^n\Gamma_{n+1})$，因压力增加有利于质点的联合作用，故在热液中钠与稀有元素带成可溶解的络合物 $Na(NbF_7)$、$Na_2(BeF_4)$、$Na_2(SnF_6)$ 等，当温度压力产生变化时，络合物分解 $M[E^n\Gamma_{n+1}] \rightleftharpoons M^{1+} + [E^n + \Gamma_{n+1}]^{1-}$，在变花岗岩中形成稀有元素矿物并沉淀。在不同类型变花岗岩中锂、铍、铌和钽等稀有元素的含量均比未蚀变花岗岩要高，其中 Nb、Ta 比在花岗岩中铌的克拉克值高 10—500 倍 (Nb_2O_5 126—1460ppm，Ta_2O_5 50—136ppm)，因此花岗岩中钠长石化有利于稀有元素的矿化。

表 1-18　花岗岩及其变花岗岩中钠、钾成分比较表

组　分	1	2	3	4	5	6	7
Na_2O	2.28	3.23	6.15	6.33	2.63	4.30	5.23
K_2O	5.26	3.57	2.37	3.68	5.98	4.95	3.82
Na	38	54(+16)	101(+63)	106(+68)	43	72(+29)	87(+44)
K	57	30(−18)	25(−32)	41(−16)	66	55(−11)	41(−25)

注：1.未变黑云母花岗岩；2.弱钠长石化变花岗岩；3.黑云母、天河石-钠长石化变花岗岩；4.锂云母-天河石-钠长石化变花岗岩；5.未变微斜长石花岗岩；6.弱钠长石化花岗岩；7.黑云母钠长石化变花岗岩。

在闪长岩中钠长石化作用则有利于铁矿形成，闪长玢岩受钠长石化作用可以使岩体中的铁游离析出，为铁矿床的形成提供物质基础，例如江苏裴库村铁矿、山东淄博铁矿均与闪长玢岩钠长石化有关，这些矿床中辉石闪长岩受钠质溶液作用后，岩体中铁的含量下降，达 59—63%，而 Na_2O 则明显升高(表 1-19)。这一成矿机制已被与钠长石化有关的铁矿模拟实验所证实。在 500—1000 大气压，400—500℃ 时，成矿介质为 NaCl+NaOH 或 NaCl 的条件下实验，闪长玢岩中的铁随着酸度及介质浓度的增加，铁的析出量也增加，即钠质溶液作用于闪长玢岩可以使铁活化转移，成为络合物 $Na_3(FeCl_6)$、$Na_3(FeCl_4)$、

表 1-19 闪长岩、闪长玢岩经钠化后的组分变化（%）

地 点	岩石	K_2O+Na_2O	TFe	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	FeO
山东西山	闪长岩	6.63	7.64				
山东铁山	钠长岩	9.43	2.80				
裴库村	辉石闪长玢岩			2.79	2.87	3.99	4.02
裴库村	钠长石化辉石闪长玢岩			8.11	0.48	0.29	2.99

$Na_3(FeF_5)$ 等进行搬运，钠长石化后，溶液中失去大量钠、硅，使 Cl^{1-}、F^{1-} 富集，也有利于溶解和迁移岩石中的铁，当温度压力发生变化时，会使络合物分解铁而沉淀。

三、表生作用中钠的地球化学

在表生带中含钠的硅酸盐矿物易于溶解并形成可溶性盐（如似长石、斜长石、拉长石等最易风化并为钠提供来源)。在风化作用中钠的地球化学行为受气候条件的变化(干燥、潮湿、冷热的改变)、动植物群的分布的影响。在火成岩中钠和钾的活动性很相似，Na∶K 在岩石圈中近于 1∶1，在表生作用中钠和钾虽然均为可溶盐，但由于它们的吸附性能不同，却引起了较大的差异。在土壤中 Na∶K 为 1∶2，在海水中为 100∶1，在生物圈中为 1∶10。在胶体系统中具有较高吸附性能的碱金属元素优先被吸附，胶体中的矿物对碱金属的吸附性能依下列顺序而下降：$Cs > Rb > K > Na > Li$，碱金属的离子吸附性能与离子水化能的大小成反比，水化能表明离子被水分子包围的牢固程度。水化能愈大，离子被水包围的愈紧密，水化层愈厚愈不易被吸附，水化能与离子电位大小成正比，离子电位愈低则水化能愈弱，愈易被吸附。

表 1-20 碱金属元素的水合半径和水化能

	Li	Na	K	Rb	Cs
离子半径（Å）	0.68	0.97	1.33	1.47	1.67
水合物半径（R）	3.65	2.8	1.9	1.80	
水化能(卡/克离子)	125	100	80	74	63
I/R	1.47	1.83	2.27	2.31	2.33

从表 1-20 可知，钠的水化能仅次于锂，比钾、铷、铯都大，即钾的吸附性能大于钠，水溶液中钾易于被粘土所吸附，因此风化产物及土壤中的钾多于钠。而钠则易于溶解被带到海洋中，故海盆地中钠含量大于钾。在水圈中钠的含量为 1.056%，比钾(0.038%)约大 27 倍，因此钠是以溶解状态在沉积循环中大量集中的元素。有人利用海水中钠的含量对海水的年龄及风化岩石总量进行估计，海水年龄 $= \frac{\text{海水中钠总量}}{\text{每年钠的补给量}}$。

$$\text{风化岩石的总量} = \frac{\text{海水中钠的总量}}{\text{火成岩中钠的百分比}-\text{沉积岩中钠的百分比}}。$$

上述计算必须考虑到海洋中钠的其它补给及移动之间的动力平衡。

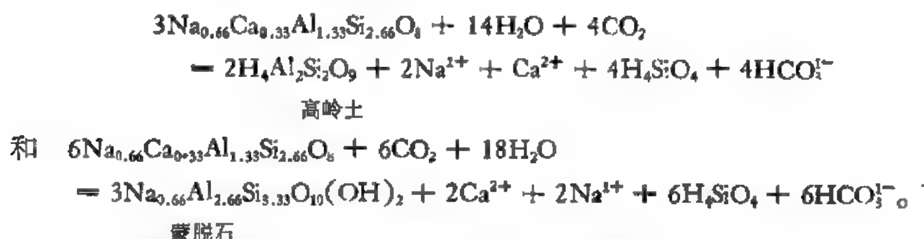
在土壤中钠的含量常受原岩性质、气候等条件所影响，在 175 个土壤样品中钠的变化为 0.03—5.1%，平均为 0.8±0.08%，$Na_2O/K_2O=0.5$。生土壤或富钠矿物土壤中 Na_2O 含

量可高达 2.8%。

由于海水的蒸发可以使空气中含 NaCl 之微粒，因此雨和雪中会含少量 Na_2O，近海区或城市附近的大气中含钠。据统计，雨水中钠的含量为 1.4ppm，雪中为 0.54 ppm，变化在 0.1—3.7ppm。 河水中钠的含量在不同地区、不同气候条件下有所改变，据 639 条河流及小溪的统计，钠的平均值为 38.6±5.9ppm，变化在 0.1—1540ppm 之间。 世界范围的河流中估计为 6.3ppm(Na)。此外，与蒸发盐沉积相有关的河流中钠的含量十分高，达 99800 ppm，平均为35900ppm。

湖水中钠的含量与水的输入及蒸发量的因素有密切关系，一般湖水的补给来自河流及地下水（如蒸发量大于补给量时，则可能使钠的含量增高并形成钠矿物）。湖水中钠的含量为 $n \times 10$ppm，在封闭湖中钠的含量达 1000—10000ppm。

潜水中钠的来源：1)钠斜长石的风化；2) Ca^{2+} 对次生粘土矿物表面 Na^{1+} 的交换，长石经风化将 Na^{1+} 释放到潜水的方式如下：



$$3Na_{0.66}Ca_{0.33}Al_{1.33}Si_{2.66}O_8 + 14H_2O + 4CO_2$$
$$= \underset{\text{高岭土}}{2H_4Al_2Si_2O_9} + 2Na^{1+} + Ca^{2+} + 4H_4SiO_4 + 4HCO_3^{1-}$$

和 $$6Na_{0.66}Ca_{0.33}Al_{1.33}Si_{2.66}O_8 + 6CO_2 + 18H_2O$$
$$= \underset{\text{蒙脱石}}{3Na_{0.66}Al_{2.66}Si_{3.33}O_{10}(OH)_2} + 2Ca^{2+} + 2Na^{1+} + 6H_4SiO_4 + 6HCO_3^{1-}。$$

因此在火成岩-潜水体系中，斜长石的风化，将使潜水中的钠含量升高。 如果体系中方解石发生沉淀，则次生粘土将是 Na-型，并使潜水的钠含量相对稳定；如果方解石不沉淀(溶解)，则 Ca^{2+} 将被次生粘土吸收，使水中钠的含量升高。在沉积岩-潜水体系中，钙质矿物溶解将导致 Ca^{2+} 的增加，这种 Ca^{2+} 可将粘土矿物表面的 Na^{1+} 置换，使潜水变成 $NaHCO_3$ 型，以致 HCO_3^{1-} 具有很高的含量。 此外，由于蒸发岩的溶解及盐水的侵入，潜水亦可以得到大量的 Na^{1+}（如 593 个水样中钠的平均含量为 64.3 ± 7ppm，变化在 0.1—1810ppm 之间)。

热水中钠的来源与地壳深部热水循环、火山残余热液有关。 一般热水中钠的含量高达 1387±210ppm，变化在 6—51000ppm 之间。

海水中的钠主要来自大陆含钠岩石的风化，另一部分钠则来自海底火山喷发。海水中 Na/Cl 比值（单位克/公斤×1000）为 0.5555±0.0077，钠含量为 1055ppm (Na)。 据加里拉斯等研究，海水中 99% 的钠是成非化合物的 Na^{1+} 存在的。

(一) 沉积岩中钠的地球化学

海水中的钠由于粘土的吸附可以转移到沉积物中（如海相碳酸盐沉积物中 Na_2O 的含量平均为 0.23%，变化在 0.03—3.173% 之间，在石灰岩中 Na_2O 含量的变化在 0.01—1.0% 之间，平均为 0.17%，其含量比白云岩（6.0—9.1×10^4ppm）高)。

粘土沉积物和页岩中钠的含量大部分与碎屑物质有关，如粘土矿物的吸附及孔隙溶液中溶解的钠(如 124 个海相粘土样品中，Na_2O 平均为 3.0±0.1%，变化在 0.5—6.9% 之间，K/Na 比值为 0.5—0.9)。海相沉积物中钠可以成钠长石的小碎块颗粒存在，或被粘土矿物所吸附。不同地质单元的沉积岩中钠的含量不同，地槽相页岩中钠的含量比相同年

龄的地台相页岩高，K/Na 比值亦较高(如 1152 个页岩样品中，Na_2O 平均为 0.8±0.03%，变化在 0.1—9.2% 之间)。

砂岩中钠的含量与长石中钠的原始含量有密切关系，气候条件的变化对钠的含量也会产生影响。干燥气候条件下的砂岩较潮湿者高，砂岩中钠含量还按由大陆—海滨—大洋的分布顺序而增加(289 个砂岩中 Na_2O 的平均含量为 1.4±0.06%，变化在 0.1—6.2% 之间)。

蒸发盐中钠的地球化学行为。海水、泻湖、及在干燥气候条件下内陆湖水的蒸发，可以形成海相或湖相的盐矿，这在地球化学作用中有重要作用。由于海水蒸发可以形成一系列卤族元素矿物(如石盐、钾盐、钾铁盐、钾芒硝等，其中石盐的 Na_2O 含量达 39.4%，无水芒硝为 43.7%，芒硝为 19.3%。它们的沉积次序为：方解石、(白云石)、石膏、石盐、泻利盐、硫镁矾、钾盐镁矾、光卤石、水氯镁石)，因此沉积盐矿是钠的一个主要来源。

（二）钠的生物地球化学

动、植物有机体及细菌作用影响到土壤中钠的循环，相反可溶性钠离子的性质和浓度将会影响到土壤中有机物的生命。在干燥植物组织中钠的含量变化在 33×10^3（褐色海藻)到 346ppm（裸子植物)。在干燥动、植物组织中由 48×10^3ppm（多孔动物）到 3×10^3 ppm（昆虫)。在哺乳动物的干组织中，脑 12×10^3ppm，肾 800ppm。在动物体中钠起着电化学催化作用。海相植物中钠含量平均为 33×10^3ppm，大陆植物为 1200ppm，海相动物 4—48×10^3，大陆动物 4×10^3ppm(Na)。

四、变质作用中钠的地球化学

变质作用常包含有钠质交代的作用。当泥质沉积岩转变为变质岩（千枚岩、云母片岩、片麻岩)时，铝的配位数由 6 次配位(云母、粘土矿物)转变成 4 次配位(长石)。矿物集合状态的转变必然增加钠的总含量，因此大量钠被固定下来。岩石中钠的含量依下列次序递增：石英云母变粒岩-钠长千枚岩、云母片岩-奥长石黑云母片麻岩-中细粒片麻状花岗岩。由碱质交代而产生上述岩类的过程称花岗岩化，许多花岗岩化成因的花岗岩或片麻状花岗岩实质上是高温高压条件下，含碱金属溶液与沉积岩作用的结果。

蓝闪石片岩系列的形成，常与中生代或更新时代的造山带变质作用有密切关系(如阿尔卑斯、日本、新西兰、加利福尼亚)，钠质溶液与基性火成岩作用可以形成蓝闪石片岩，可在 5—10 千巴的高压低温(低于 300℃）条件下形成，这些岩石主要由含钠、铝及 3 价铁的蓝闪石及 2 价铁的闪石及辉石组成。

第六节　钾

H. 戴维(1807)发现钾，是位于元素周期表第四周期第一族的碱金属元素，是地壳中含量较高的造岩元素之一。

自然界中钾有三个同位素，它们的相对丰度为 K^{39}——93.1%；K^{40}——0.0019%；K^{41}——6.9%。其中 K^{40} 是放射性同位素，它的半衰期为 1.27×10^9 年，利用 Ar^{40}/K^{40} 比值

的变化可测定地质年龄。

一、钾的地球化学特征

钾的地球化学参数列于表 1-21 中。

表 1-21　钾的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米^3/克原子)	原子密度(克/厘米^3)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
K	19	39.10	45.3	0.86	63.65	774	$3p^64s^1$	0.8	20900
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
1+	2.272	1.962	1.33(+1)	4.339	$K^{1+} \longrightarrow K$, -2.924			0.75	0.36

钾是典型的亲岩元素，在自然界中它只有 1 价阳离子。钾与氧及卤素一样有强的亲和力，能形成具有较强离子键的氧化物和卤化物。已知自然界中钾的矿物多达 122 种，其中硅酸盐占 48%，磷酸盐、砷酸盐占 7%，钒酸盐占 0.8%、卤化物占 10%，碳酸盐占 2%，硫酸盐占 25%，硝酸盐、硼酸盐、铬酸盐、硫化物占 4%。常见的钾矿物有钾长石、白榴石、白云母、黑云母、海绿石、钾盐、光卤石、钾盐镁矾等，其中白榴石含 K_2O 达 20—21%，钾霞石 28—33%，钾盐 52.5%，钾长石 16.9%。

钾在矿物中可产生广泛的类质同象置换。钾与钠的离子半径（1.33Å 和 0.97Å）虽然相近，但两者相差仍有 27%，因此高温时可在钾长石-钠长石系列中形成连续类质同象，而在室温条件下则难于进行类质同象。在 660℃ 时钾长石和钠长石形成的固体溶液，当冷却时则分离为两相的混合物称条纹长石。钾和铷离子半径十分相近（K = 1.33Å，Rb = 1.47Å），故在钾矿物中能广泛产生钾-铷的类质同象置换（如云母、长石及光卤石等）。铯和铊的离子半径（Cs = 1.67Å，Tl = 1.47Å）与钾相差稍大，因此只能在某些矿物中进行少量的类质同象。钾和钡（1.34Å）的离子半径相近似，可以在钾矿物中产生类质同象。在钾钠长石中有少量 $BaAl_2Si_2O_8$ 的杂质存在，而在钡冰长石系列中则有较大量的置换。铅的离子半径（1.20Å）与钾相近似，因而钾矿物中含铅。此外，在沸石、黄钾矾、铜铀云母等矿物中的 NH_4^{1+} 可与 K^{1+} 产生局部的置换，还可以在矿物的气-液包裹体中存在，以吸附的形式分布在粘土矿物中。

（一）钾在宇宙及地球中的丰度

钾的宇宙丰度根据不同作者的估计列表(表1-22)如下。

1953年以前测定的球粒陨石中钾的含量为 0.14%（K），这个数值显然是偏高的。据克拉克等(1966)所测定的普通球粒陨石中钾的含量为 841 ppm，K/Rb 比值的变化是 186—357，平均比值为 294，K/Cs 比值为 7000。紫苏辉石橄榄石和古铜辉石橄榄石球粒陨石

表 1-22　钾的宇宙丰度表 ($Si = 10^6$)

戈尔德施密特 (1937)	布　朗 (1949)	修斯和尤瑞 (1956)	阿勒尔 (1961)	卡梅伦 (1966)
6900	6930	3160	2089	2970

中，钾含量较高，达 0.07—0.15%，比球粒陨石高 2—5 倍。无球粒陨石中钾的含量变化大，在 8—1510ppm 之间。碳质球粒陨石中钾的含量是 100—1400ppm，据 28 个地区统计的平均值为 533ppm，低于球粒陨石中的钾含量。在铁陨石中钾的含量是 2.5—6000ppb，低于上述陨石中的钾含量。而玻璃陨石中钾的含量特别高，含量范围是 1.33—4.30%，平均值为 2.27% (K)，比球粒陨石高30倍。K/Rb 比值为 223，与球粒陨石是接近的。

月岩富钾斜长岩中含 K_2O 大于 0.1%，地球中钾的含量为 850ppm，与陨石相近似。

钾在地球中的分布见表 1-23。从表中可见钾集中于地壳上部，尤其是在大陆部分，地幔中亦有少量钾存在，这与放射性 K^{40} 有关。

表 1-23　地球中钾的丰度

	地质体的重量(吨)	钾含量　(%)	地质体中钾的重量(吨)
全　球	5.977×10^{21}	0.085	0.5×10^{19}
地　壳	2.38×10^{19}	2.1	5.11×10^{17}
海洋壳	0.62×10^{19}	0.81	5.44×10^{16}
大陆壳	1.76×10^{19}	2.6	4.57×10^{17}
地　幔	4.1×10^{21}	0.11	0.45×10^{19}
地　核	1.9×10^{21}		

二、内生作用中钾的地球化学

(一) 岩浆作用中钾的地球化学

在岩浆结晶作用过程中钾很少出现在早期及中期，主要在末期析出。

表 1-24　主要类型岩石中钾的含量表 (ppm)

超基性岩		基性岩(玄武岩)		中性岩		酸性岩		
(涂、魏)	(维)	(涂、魏)	(魏)	正长岩 (涂、魏)	闪长岩 (维)	富钙 (涂、魏)	贫钙 (涂、魏)	花岗岩等 (维)
40	300	8300	8300	48000	23000	25200	42000	33400

在超基性岩、基性岩中钾的含量较少，在花岗岩、碱性岩、花岗伟晶岩中则较富 (表 1-24)。钾在岩石中的含量随着 SiO_2 增加而升高(表1-25)。K/Na 比值由基性岩到酸性岩有所增加，K/Rb 比值变化在 300—200 之间(图1-12)。

超基性岩中钾的含量平均为 40ppm，据摩根等 (1966) 统计，61 个超基性岩(包括超基性岩包体) 中钾的平均值为 51.6ppm，斜长岩中钾含量较高为 0.1—1%，不同类型斜长岩中钾含量也有差别，在含镁铁矿物 0—10% 的斜长岩中钾的含量为 0.35—0.90%，辉长斜长岩中钾的含量为 0.66—1.09%(K)。

在橄榄辉长岩、辉长岩中钾的含量为 0.4—0.8%，闪长岩和苏长岩中钾的含量为

表 1-25 不同类型火成岩中 SiO_2、K 的含量及 K/Na 比值的变化

岩石类型(样品数)	SiO_2(%)	K(%)	K_2O(%)	K/Na
酸性火成岩 (794)	68.9	3.2	3.85	1.10
中性火成岩(810)(包括霞石类型)	54.5	3.0	3.61	0.79
中性火成岩(635)(霞石类型除外)	54.6	2.7	3.25	0.87
碱性火成岩(721)(包括霞石类型)	48.2	0.75	0.90	0.39
碱性火成岩(637)(霞石类型除外)	48.4	0.58	0.70	0.34
超镁铁质火成岩(182)	43.8	0.58	0.70	0.97

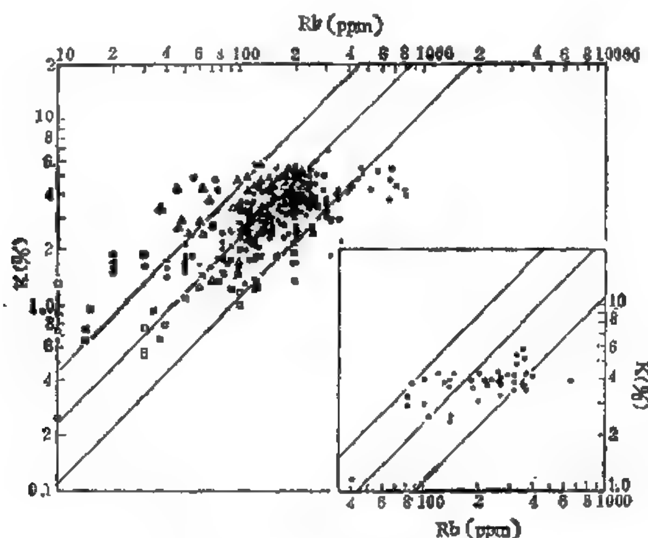


图 1-12 深成岩中钾和铷的关系

白方块——辉长岩；黑方块——闪长岩及石英闪长岩；白三角——二长岩；黑三角——正长岩；白圆——花岗岩；黑圆——钠闪石碱质花岗岩；十字——霞石正长岩

0.63—2.12%。花岗闪长岩中则更高，据我国长江中下游 41 个花岗闪长岩、花岗闪长斑岩的统计，钾平均含量为 3.17%(K_2O)。花岗岩中钾的含量达 4.1—4.5%(K_2O)。我国华南不同时代花岗岩中钾的含量是 3.07—4.48% (K_2O)，随着时代变新含量增加。 在加里东期为 3.07—3.43%，燕山期达到 4.4—4.68%。

澳大利亚花岗岩中钾的含量亦随 SiO_2 增加而增加，当 $SiO_2 > 70\%$ 时，K_2O 含量为 4.43%，$SiO_2 < 70\%$ 时则降至 2.22%。 即花岗岩中钾的含量随岩石形成时代的变新及 SiO_2含量增加而增加(图 1-14)。

碱性岩中钾的含量，据 14 个正长岩、碱性岩、霞石正长岩统计的平均值为 4.44%(K_2O)，含量是 1.37—6.53%。K/Rb 比值为 628，K/Cs 比值为 15000。

岩浆岩中的钾主要分散在造岩矿物中(如黑云母、钾长石、白云母等) (图 1-13b)。在高温阶段，钾可以在钾长石-钠长石系列中进行类质同象置换。由于钾在黑云母中有较高的含量 [6.18—11.43%(K_2O)]，因此岩浆岩中钾的分布常受黑云母、白云母分布的影响，岩石中黑云母的出现又取决于岩浆中水的含量，亦可通过热液作用使早期形成的辉石、角闪石等矿物变质而产生。当岩浆中含水较多时，可形成黑云母苏长岩、黑云母辉长岩、黑云母闪长岩及奥长岩类型的石英云母辉长岩系列。黑云母中 SiO_2 较钾长石少，一部分 SiO_2 可以在岩浆中形成游离石英，形成石英云母苏长岩到石英黑云母闪长岩、黑云母奥长花岗

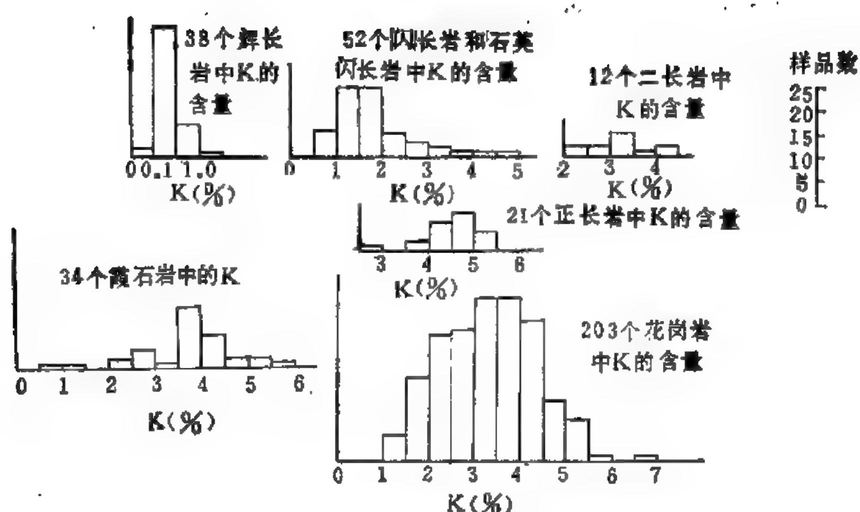


图 1-13a　某些不同类型岩石中钾的含量

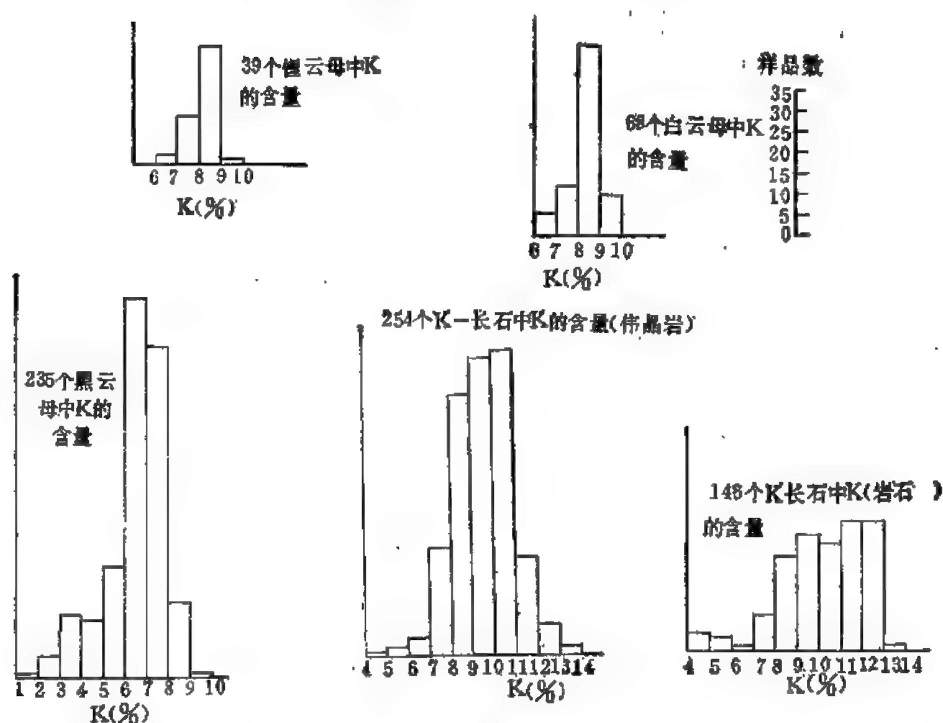


图 1-13b　某些造岩矿物中钾的含量

岩系列。这种岩石系列是地槽物质沉积下降，把大量水带到地壳深处，岩浆中水分增加，常使原生辉石转变成黑云母，大量钾便进入到黑云母中，这时岩浆中因缺少钾而不能形成大量钾长石，只能形成钾长石很少的奥长花岗岩。

当岩浆中缺少或不含水分时，黑云母就难于形成，若没有黑云母夺去岩浆中的钾，这时就有可能满足形成钾长石的需要，于是就能形成紫苏辉石花岗岩、紫苏辉石闪长岩及深成斜长岩系列。

在喷出岩中钾的变化规律与深成岩相似，随着 SiO_2 含量的增加钾含量亦增加，从玄武岩到粗面岩、流纹岩中钾的含量递增。 K/Rb 比值变化在 270—175 之间，略低于侵入

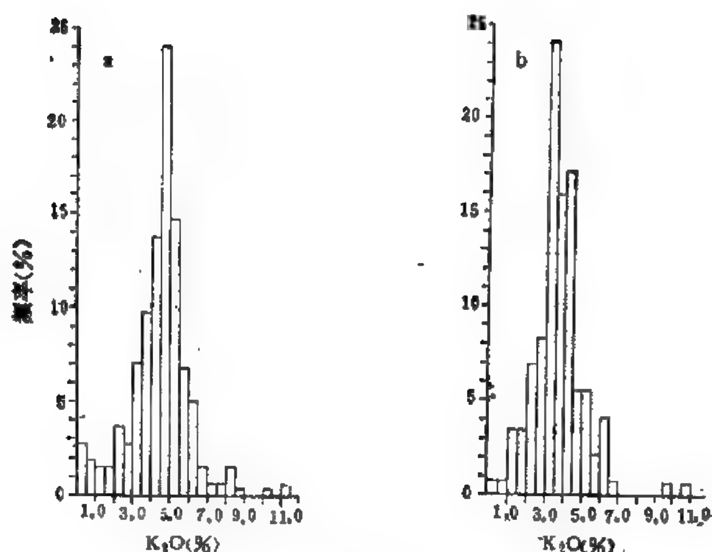


图 1-14 澳大利亚花岗岩中 K_2O 的含量

a——花岗岩中 SiO_2>70%；329 个分析样，算术平均值为 4.43% (K_2O)；b——SiO_2<70%，145 个分析样，算术平均值为 3.72% (K_2O)

岩。

不同类型玄武岩中钾的含量是 0.32—4.47%，平均值为 1.25% (K)。玄武岩中钾的含量亦随着 SiO_2 含量增加而增加(图 1-15)。据恩格拉统计，大洋型玄武岩含 K_2O 为 0.2%，低于大陆型拉斑玄武岩的 0.9%。安山变质拉斑玄武岩则位于这两者之间[0.5%(K_2O)]。在玄武岩中钾的含量一般比其它喷出岩低，其中以苦橄岩为最低 0.36% (K_2O)，而霞石碱玄岩、白榴碱玄岩比较高 1.26—5.38% (K_2O)。

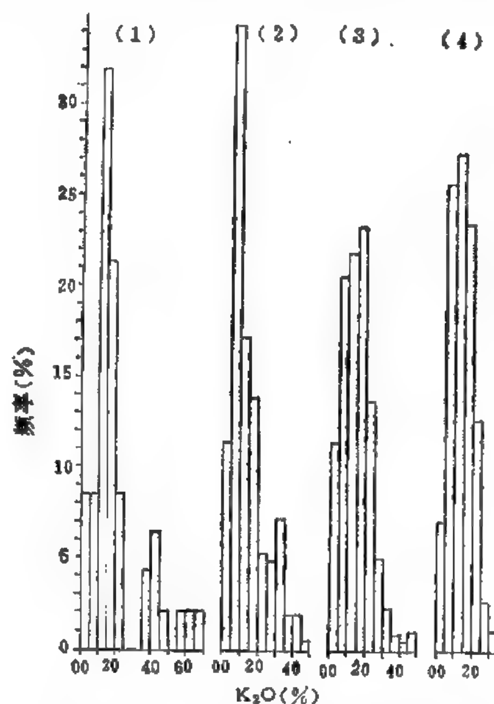


图 1-15 澳大利亚玄武岩中 K_2O 的含量

(1)——SiO_2>54%，47 个分析样，算术平均值为 2.2% (1 个值为 10.09%)；(2)——SiO_2 54—50%，210 个分析样，算术平均值为 1.45% (2 个值为 5%)；(3)——SiO_2 50—46%，22? 个分析样，算术平均值=1.49%；(4)——SiO_2<46%，183 个分析样，算术平均值=1.36%

细碧角斑岩中钾的含量，据我国西北地区的统计，钾的含量是 0.28—6.95%，平均值为 1.83%(K_2O)。国外地槽型细碧岩中钾的含量为 1.49% (K_2O)。

在中性及酸性喷出岩中钾的含量比玄武岩高。据澳大利亚 424 个中酸性喷出岩统计，安山岩中钾的含量为 2.42%、粗面岩中钾的含量为 4.89%，流纹岩中钾的含量为 3.66%(K_2O)，这些岩石中的钾主要分散在长石中。近代许多学者将板块构造与岩浆演化和成矿专属性联系起来了，如沿贝尼奥夫带随着岩浆源深

度的增加，岩浆变得更为碱性，这以环太平洋火山带(北美地区)最为典型，由内带——沿海的安山岩带向外带——北美大陆内部的侵入岩带中钾的含量有所增加。作火山岩及侵人岩中钾的含量的等值线图，可划出石英闪长岩线，在该线以东向大陆内部演化为花岗闪长岩，二长岩类。两带的成矿性也有很大差别，沿海为斑岩铜矿带。在石英闪长岩线以东则出现斑岩钼矿以及部分斑岩钨矿。

（二）伟晶岩作用中钾的地球化学

岩浆作用晚期不同类型伟晶岩的演化，实质上是碱金属替换的结果。A. 金兹堡根据碱金属元素的特征，将伟晶岩划分为如下的地球化学阶段：

I. Na-Ca
II. K
III. Li
}原生结晶阶段(部分重结晶)

IV. Na
V. K-(Rb)
VI. Li-K-Rb-Cs
} 交代阶段

在伟晶岩Na-Ca早阶段，晶出大量钠奥长石与不同比例的石英和微斜长石共生。伟晶岩演化到钾阶段则钾比钠富，可以形成块状微斜长石伟晶岩，钾的含量可达10.96—12%(K)，在这阶段可析出大量块状微斜长石。在晚期，由于水含量的增加，则可以与长石作用水解成白云母。 $3K[AlSi_3O_8] + H_2O \rightleftharpoons KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2 + 6SiO_2 + K_2O$。 在交代阶段钠质溶液可以交代早期形成的微斜长石，在强钠长石化伟晶岩中，钾明显下降为2.24%(K_2O)。从微斜长石中游离出来的钾离子可在晚期云英岩化阶段集中。因此在晚期钾交代阶段中，钾含量增加到10.64%(K_2O)，并可形成白云母、绢云母、石英等矿物。

在伟晶岩作用过程中，不少稀有元素(如Be、Nb、Ta等)可以与碱金属及挥发分组成络合物迁移(如$K_2[NbF_7]$、$K_2[TaF_7]$等)。由于温度压力或pH值的变化，络合物可分解形成铌钽矿物，在晚期云英岩化阶段常伴生有铌钽铁矿。

（三）气成-热液作用中钾的地球化学

岩浆期后气成-热液交代作用可以使钾进一步集中。闪长岩及花岗岩体中常发育有钾长石化-钠长石化-云英岩化，在空间上自下而上依次分布。钾长石化、云英岩化花岗岩中钾的含量比未蚀变岩石高。闪长岩中的铜矿化常与钾长石化有关。在云英岩化花岗岩中稀有元素及钨锡等可进一步增加，即钾在自变质交代作用过程中与稀有元素和挥发分成络合物迁移。

热液阶段钾的含量明显下降。在热液石英脉中长石很少出现，但少部分来自岩浆残余溶液中的钾可以加入到围岩中形成云英岩化。关于热液中钾的来源，它既可来自岩浆作用的粒间溶液，也可来自母岩中的正长石。由于受热液作用而形成白云母时，把多余的钾带到热液中去(如阿尔卑斯式冰长石晶体就是非岩浆水溶液中钾离子沉淀的产物)。

三、表生作用中钾的地球化学

（一）风化作用中钾的地球化学

含钾的硅酸盐矿物易于被风化分解，岩石风化后钾被析出并为流水所带走。但由于钾的离子半径较大，极化率高，因此易于被土壤所吸附。已知钾在土壤中富集的能力大于钠，而在海水中则以钠大于钾，所以钾能大量停留在大陆上，仅有 0.038% 的钾被带入海洋。不同类型土壤中钾的含量是不同的，据维诺格拉多夫的资料，世界土壤中钾的含量约为 1.4%，K:Na 近于 2.2（苏联土壤为3），冻土、灰化土中钾的含量较高，平均值为 2.51% 和 3.09%(K)，栗色土、红土则较低，分别为 2.04% 和 0.24%(K)。在土壤的垂直剖面中钾的含量有不同的变化，在黑色土，栗色土和红土中钾和铷具有自下向上增加的趋向，而冻土则相反，森林土的变化不明显。

（二）天然水中钾的行为

由于钾的溶解度大，因此在不同类型的水中均含一定量的钾。据世界范围统计，雨水中钾的含量是 0.2—3ppm。由于风可以携带含盐分的质点，因此近海地区雨水中的钾含量高达 0.2—5.6ppm。在南极冰中钾的含量较少，为 1—4ppm，美国西部雪中为 0.31ppm，变化在 0—1.5ppm 之间。

岩石风化后一部分钾被流水带到河流、海洋及潜水中，其含量受钾矿物稳定程度的影响。据 736 个潜水样品统计，钾含量为 6.2±0.4ppm，变化是 0.1—98ppm。在河水、湖水、海水中钾的含量分别为 6.5、233 和 392ppm。河水及海水中 K/Na 比值为 0.035。在不同含盐度的海水中钾的含量有变化，在含盐度为 35‰ 时钾含量为 387 ppm，K/Rb 比值为 3167。大西洋 232 个不同深度的样品中钾的平均含量为 381ppm。

裂隙水中钾的含量较高，达 1441±137ppm，变化是 2—9120ppm。

热水中钾的浓度是温度的函数，平均含量为 116±10ppm，变化是 1—2325ppm。

（三）沉积作用中钾的地球化学

在海相水解沉积物中，钾含量大于钠（例如墨西哥东部海湾沉积物中钾的含量为 2.43%，钠为 1.51%，K:Na 比值为 1.60，这种现象显然与粘土沉积物能优先吸附一些吸附能大的离子有关）。由于吸附作用及阳离子交换作用，可以使钾在页岩中富集，因此页岩中的钾含量比较高，据 90 个泥质沉积物样品分析，含 K_2O 为 2.81%，变化在 0.49—4.34% 之间，1433 个页岩中 K_2O 的平均含量为 2.45%，变化是 0.01—8.51%，页岩中钾的含量主要取决于伊利石和粘土矿物的含量。据 311 个石灰岩样品统计，K_2O 含量为 0.68%，变化是 0.02—1.54%，珊瑚中为 79—143ppm，一些含泥质石灰岩中 K_2O 含量达 6.6%。

砂、砂岩及无碎屑的硅质沉积物中，钾含量受岩石化学组分及粒度的影响；砂岩中钾的含量是三个矿物(长石、钾云母和海绿石)的函数，砂岩中钾的含量随粒度变小而增加，或由干燥、寒冷地区到潮湿地区而下降。一般砂岩中钾的含量较低，据 372 个砂岩统计，K_2O 含量为 1.48%，变化在 0.01—6.68% 之间。含量变化幅度较大，这与砂岩中所含

长石的数量有关（如在海湾近代砂中钾的含量平均为1.07%（K_2O），石英砂岩为0.1—0.43%，燧石为0.01—0.33%）。

因钾的EK值较低，故有较大的溶解度，钾和镁可以在盐湖中富集。由于在低温时钾盐溶解度比钠盐低，表生作用中钾与钠化合物的互溶为零，因此钾能从NaCl中分离出来而形成钾盐矿。在钾盐沉积之前海水要经历过一段浓缩过程，首先是$CaCO_3$、$CaSO_4$析出，而后为石盐和钾盐开始结晶，钾盐和镁盐只能在早期盐类沉积物之间（主要为石盐）呈侵染状出现，常与光卤石、钾铁矾、钾镁矾、杂卤石共生。蒸发盐的钾矿物易于为潜水所溶解，并成为钾的重要来源。

（四）生物作用中钾的地球化学

钾和钠都是生物有机体中不可缺少的元素，钾对有机体起催化作用，植物生长需要钾肥，增加钾肥可以促使植物进行光合作用，所以植物中都含钾。大多数植物中Na/K比值<1，而动物中是≤1。在棕色海藻中钾的含量比海水中含量高10倍，Na/K比值在海藻中特别低。胡罗卜在溶液中吸收碱金属元素的顺序是 $Cs > Rb > K > Na > Li$，有机体中的铷可替代钾。某些动植物中钾的含量如表1-23。

表1-20　动植物中的钾含量（干燥组织ppm）

动植物种类	褐色海藻	菌纤维	细　菌	裸子植物	羊齿植物	苔藓植物	angiosperms
钾含量	52000	22300	115000	6300	18000	2400	14000
腔肠动物	环节动物	软体动物	棘皮动物	昆虫	甲壳动物	哺乳动物	鱼类
3000	52000	19000	4300	11000	13000	7500	12000

四、变质作用中钾的地球化学

变质岩中钾的含量通常与侵入岩、沉积岩相近似，在中等和高度局部变质状态下，钾产生移动，使岩石中钾的含量发生变化，随着变质作用程度的增加，K/Rb、K/Cs比值增加（图1-16），变质作用中混合岩化、花岗岩化就是长石化的碱质交代作用过程，岩汁——稀薄的碱质溶液是来自上地幔或地壳深处或由地槽沉积物经过挤压而来，这种溶液（含有Na_2O、K_2O、H_2O、Cl、F、SO_3等）经过混合岩化、花岗岩化的不断改造，使原始大陆型地壳形成花岗岩（大陆硅铝层），在这个过程中也有许多稀有元素及钨、锡等在花岗岩层中集中。

在富水蒸气超临界气态介质中，碱金属的迁移能力比较高，这就是形成钾长石变斑晶，使钾在岩石中含量增加的原因。不同时代花岗岩中钾的含量不同（据阿伦斯统计澳大利亚花岗岩中钾的含量），如前寒武纪地盾的花岗岩［据278个分析样统计，为3.78%(K)］，比古生代花岗岩的3.15%(K)高(图1-17)。

此外，在变质作用过程中会使钾矿物产生变化，如区域变质作用中绿泥石和部分绢云母反应可形成黑云母，而在更晚阶段的绢云母则重新结晶成白云母和粗粒白云母，从原生钾矿物的风化作用开始，通过水解沉积以及沉积固结作用，继之发生区域变质作用，重新形成粗晶粒的钾硅酸盐矿物，构成了一个完整的钾循环。

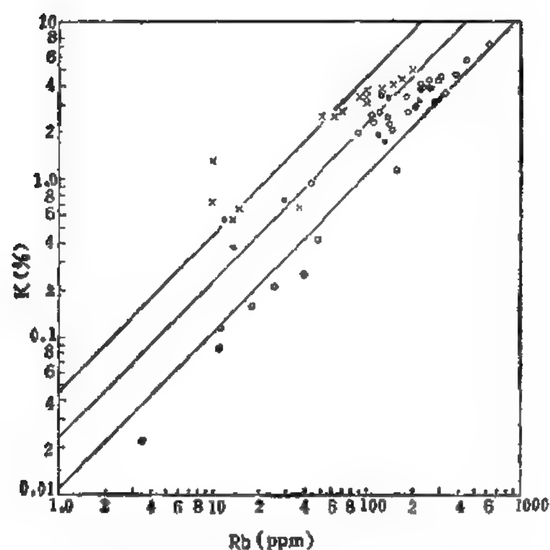


图 1-16　变质岩中钾和铷的关系(豪伊，1955；海尔，1960)

空心圆——低变质千枚岩，黑云母-角闪石片岩，石墨片岩及石英岩(恩格斯特，1959)；　实心圆——角闪石相片麻岩及角闪岩(海尔，1959)；　十字——变粒岩相岩石

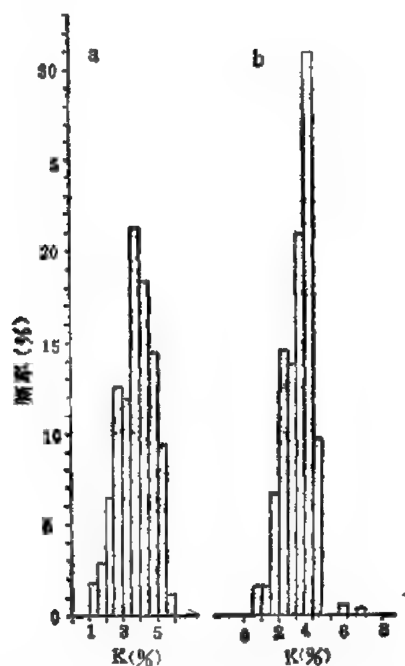


图 1-17　花岗岩中钾的分配直方图

(a) 前寒武纪地盾花岗岩(278 个分析样)；　(b) 澳大利亚东部古生代花岗岩(393 个分析样，算术平均值=3.15%)

第二章 铁族元素

第一节 钛

钛是第四周期第四副族的元素，它在自然界中有五种同位素，其相对百分含量如下：

Ti^{46}	Ti^{47}	Ti^{48}	Ti^{49}	Ti^{50}
7.93%	7.28%	73.94%	5.51%	5.34%

一、钛的地球化学特征

钛的主要地球化学参数如表 2-1。

表 2-1 钛的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米^3/克原子)	原子密度(克/厘米^3)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Ti	22	47.90	10.6	4.5	1675	3260	$3d^24s^2$	1.1(2+) 1.6(4+)	5700
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
4+, 2+,3+	1.448	1.32	0.68 (+4) 0.94 (+2)	6.82	$Ti(OH)^{3+}+H^+\longrightarrow Ti^{3+}$ 0.06			5.88(+4)	8.40(+4) 4.65(+3)

钛很容易失掉 4 个电子呈 4^+ 价，它能形成高熔点的二氧化物，在水中以 $TiO_2 \cdot xH_2O$ 凝胶的形式存在。钛属两性元素，能形成 TiO_3^{2-} 和 TiO_4^{4-} 酸根阴离子，还能与氯、氟形成 $M_2[TiF_6]$ 型的六氟(氯)钛酸盐。但是钛的碱性毕竟比酸性强些，所以还是以金属阳离子形式存在的化合物比较稳定。

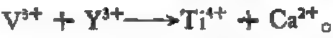
4 价钛离子位于近似八面体的配位中，根据离子半径一般需要六个氧离子配位。由于 Ti^{4+} 离子半径(0.69 Å)较硅大(0.34 Å)，一般不能进入硅氧四面体中。但就目前所知有些例外，在一些矿物里 4 价钛能替代 4 价硅。例如，碱性岩形成的高温钛榴石里的 Ti^{4+} 不仅能替代一部分铁离子，而且还能替换硅离子（奥热特尔兹）。此外，橄榄石中所含的钛，也可能有一部分结合在硅氧四面体之中。总的看来，Ti^{4+}-Si^{4+} 替代作用是有限的，主要是 $Ti^{4+}(Ti^{3+})$ 替代矿物晶格中的 Al^{3+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}。

一般说来，在矿物中 3 价钛较少出现。据 V. M. 戈尔德施密特(1954)的资料，蓝锥矿和呈蓝色的锐钛矿、碱性玄武岩中紫色的钛辉石和呈深褐色的钛角闪石、黑云母、黑榴石，都可能有 Ti^{3+} 的存在。但是，上述矿物中 3 价钛的存在仅根据间接材料来推断的，尚未获得证实（И. И. 马雷舍夫等，1957）。

自然界还没有发现 Ti^{2+}，但人工可以合成 2 价钛的化合物（TiO、$TiCl_2$），也可以制

备钛的硫化物，但地壳中尚未发现过这些化合物。

钛的离子半径和大多数造岩元素：Fe、Mg、Ca、Mn 等元素的离子半径相近，因此，钛可以广泛地类质同象进入硅酸盐矿物的晶格。在矿物晶格中钛与其它阳离子（Fe、Mg、Mn、Ca）一样分布在络阴离子之间。在高温条件下可形成如下连续类质同象系列：$FeTiO_3$-Fe_2O_3、$FeTiO_3$-$FeO \cdot Fe_2O_3$、$FeTiO_3$-$MgTiO_3$，也可能有 $FeTiO_3$-$MnTiO_3$。由于温度下降的速度不同，上述类质同象化合物或者被保存下来，或者发生固溶体的分溶作用而形成叶片状或条纹状结构。此外，Ti^{4+} 离子半径还同 Nb^{5+}、Ta^{5+}、Cr^{3+}、V^{3+} 离子半径相似，照例钛常类质同象进入铌、钽矿物、铬尖晶石类的矿物和钒钛磁铁矿中。其中 Ti^{4+} 与 Nb^{5+}、Ta^{5+} 的类质同象更加广泛（$V^{3+} + (Nb \cdot Ta)^{5+} \rightleftharpoons 2Ti^{4+}$）。在高温条件下能形成 $2TiO_2 \longrightarrow Fe^{2+}(Nb \cdot Ta)_2O_6$ 的连续类质同象系列。在榍石中可以进行如下的替代：



$$V^{3+} + Y^{3+} \longrightarrow Ti^{4+} + Ca^{2+}。$$

当 3 价阳离子置换 4 价钛时，由 3 价钇族稀土（部分铈族稀土）置换 2 价钙进行电价补偿，以达到电荷平衡。Ti^{4+} 还可以类质同象替代 Sn^{4+} 进入锡石的晶格。

由于钛在地壳中的丰度高及其强烈的亲氧性，可在自然界形成多种氧化物和含氧酸盐的钛矿物。归纳起来可划分为五类：金红石族、钛铁矿族、榍石族、钙钛矿族和铌钽钛酸盐族。钛的主要工业矿物有：钛铁矿、钛磁铁矿［$Fe^{2+}(Fe^{3+}、V^{3+}、Ti^{4+})_2O_4$］、金红石（$TiO_2$）和铌、钽、钛酸盐的矿物。这些矿物不仅是炼钛的原料，而且可以综合回收贵重的稀土和稀有元素。

钛的宇宙丰度为 24（标准：$Si = 10^6$），丰度的对数 $\log Ti = 6.81$（H. 修斯，1956；阿伦，1973）。太阳气圈中钛的原子丰度为 47（标准：$Si = 10^6$）（安苏尔德，1950）。钛在陨石中的丰度明显地表现出它的亲石性，它的平均含量为 1700ppm（费尔斯曼），石陨石钛的平均含量为 2100ppm，而铁陨石中钛的平均含量仅 100ppm（V. M. 戈尔德施密特，1954）。不同类型球粒陨石钛的含量列于表 2-2。

钛在月岩中的含量（%）（A. Л. 维诺格拉多夫，1975）如下：

月海玄武岩	高地玄武岩	克里普玄武岩	斜长岩类岩石
A-11 10.8	A-14 1.5	A-14 1.3	A-11 0.3
A-12 2.97	A-16 0.32	A-16 1.03	A-14 0.19
A-15 2.54	A-17 0.95		A-15 0.02
A-17 13.14			L-20 0.23
L-16 5.5			

表 2-2 不同类型球粒陨石中 TiO_2 的丰度（ppm）

（据马逊，1965）

顽火球粒陨石	H 群普通球粒陨石	L 群普通球粒陨石	Ⅲ型碳质球粒陨石	Ⅱ型碳质球粒陨石	H 型球粒陨石*	Ⅰ型碳质球粒陨石
1200	1400	1400	1500	800	1700	700

* 吉林陨石资料。

钛在地球及各层圈中的丰度（ppm）（黎彤，1975）分别为：

地壳	上地幔	下地幔	地核	地球
6400	2500	300	60	840。

钛在硅铝质的地壳中丰度最高，相当于地核的106倍，再现了它的亲氧性特征。而在不同类型的地壳中，钛却在硅镁质成分高的海洋型地壳中含量最高。据罗诺夫（1969）资料：大陆型地壳中钛的丰度为7300 ppm，过渡型地壳中为7400 ppm，海洋型地壳中为14000 ppm。

在整个地球元素丰度值序列中，钛居第十位，它的丰度值较高，主要取决于它4q型原子核结构的稳定性。

二、内生作用中钛的地球化学

钛在各类岩浆岩中的平均含量分别为：超基性岩300ppm，基性岩（玄武岩）9000 ppm，中性岩8000ppm，花岗岩2300ppm（维诺格拉多夫，1962）。从所列数据来看，基性岩内钛的含量最高。由基性岩到花岗岩随岩石基性程度降低，钛的含量递降，而由基性岩到超基性岩（橄榄岩或苦橄岩）钛的含量也降低，甚至低于钛的克拉克值。弗拉内甘（1973）等发表的资料也说明钛的这一变化趋势（%）：

岩石名称	花岗岩	花岗闪长岩	安山岩	辉绿岩	玄武岩	橄榄岩
含量范围	0.08—0.65	0.58—0.94	0.74—1.48	0.53—1.68	1.24—4.42	0.00—0.34
TiO_2平均含量	0.37	0.66	1.04	1.07	2.40	0.015
样品数	(227)	(42)	(36)	(80)	(110)	(33)

曼逊（1967）等对不同类型玄武岩中 TiO_2 的含量做了统计研究工作。从它们所作的 TiO_2 的分布频率图可以看出，在石英拉斑玄武岩中 TiO_2 含量出现的峰值在0.8—1.0%之间；橄榄拉斑玄武岩中 TiO_2 含量出现的峰值在1.2—1.4%之间；碱性橄榄玄武岩中 TiO_2 含量出现的峰值变化在1.0—1.2%和2.6—2.8%之间。另据勒格（1970）的资料，在南极洲玄武岩中 TiO_2 含量出现的峰值在0.8—1.2%之间，冈瓦纳大陆玄武岩中 TiO_2 含量出现的峰值变化在0.8—1.2%—2.5—3%之间。

同类铁镁质岩石中钛的含量随着碱性增强而增高[例如辉长岩中 TiO_2 为0.97%，而在碱性辉长岩中 TiO_2 的含量增加到1.86%（Ф. Ю. 列文生-列星格（1952）]。钛的这一分布特征在岛弧玄武岩中表现得更加明显，高铝玄武岩中 TiO_2 的含量小于1.5%，而在碱性橄榄玄武岩中 TiO_2 的含量为2.19%（黎彤，1962）。

С. Л. 索洛维耶夫（1952）的资料表明，喷出岩中 Ti 的含量比它相应的侵入岩要高

表2-3 同一杂岩体喷出相和深成相钛的含量对比

地区 \ 岩石类型	TiO_2 的平均含量(%)		
	整个岩浆杂岩	侵入相	喷出相
高加索	0.84	0.48	1.00
乌克兰	0.45	0.43	1.95
苏联西部	0.67	0.45	1.80
乌拉尔	0.31	0.13	0.54
哈萨克斯坦，中亚西亚	0.55	0.33	0.81
西西伯利亚	0.47	0.39	0.68
东西伯利亚	0.36	0.33	1.01
远东地区	1.02	0.40	1.21

(表 2-3)，这可能与氧化电位增高有关。

在岩浆分异演化的过程中，钛的含量向晚期分异体逐渐降低(例如在玄武岩-安山玄武岩-安山岩-流纹岩演化系列中，TiO_2 的含量由 1.6% 逐渐降低到 0.22%(卡米契尔等，1974)；苏萨梅尔岩基钛的含量由第 I 期的 0.66%，II 期的 0.32% 和 III 期的 0.11% 降低到 IV 期的 0.05%(前后相差近十倍)，这一变化同岩石的化学成分主要是 TFe 和 SiO_2 的含量有密切的联系。总的看来，铁和钛之间呈正相关，而钛与硅则呈负相关(图 2-1)。

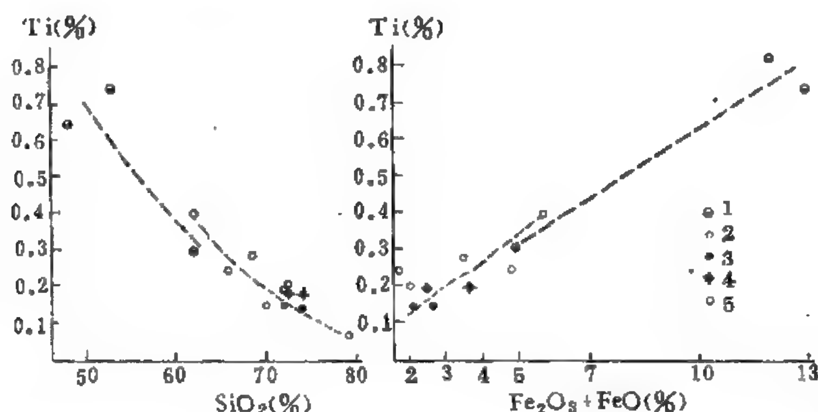


图 2-1 苏萨梅尔岩体 TiO_2、SiO_2、TFe 之间的关系(据 Л. Л. 列奥诺娃等，1964)
1. 辉长-闪长岩；2. 花岗闪长岩-花岗岩；3. 淡色花岗岩；
4. 淡色花岗岩(保尔契克-卡伐茨克类型) 5.同 2。

在超基性岩中 Ti 同 V、Cr、Ni 相伴生，Ti 和 V 呈正相关，Ti、V 与 Cr 呈负相关，这从苏联小希汉辉石岩中，TiO_2、V_2O_5 同 Cr_2O_3 含量变化图上(图 2-2)可清楚地看出。TiO_2 同 V_2O_5 的含量曲线倾斜角相近，并伴随 Cr_2O_3 含量增加，TiO_2、V_2O_5 含量曲线同步下降并逐渐趋于一致，这说明 V_2O_5 同 TiO_2 具正相关，而 TiO_2、V_2O_5 与 Cr_2O_3 之间具负相关。

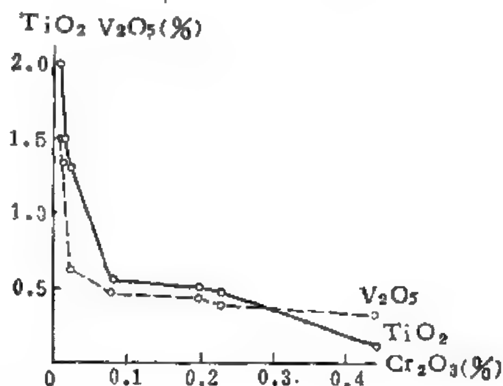


图 2-2 辉石岩(苏联小希汉)中 TiO_2、V_2O_5 同 Cr_2O_3 含量变化的曲线图

在各类造岩矿物中以链状硅酸盐钛的含量最高，其次是层状硅酸盐，架状硅酸盐钛的含量最低。在链状硅酸盐矿物中又以角闪石类矿物钛的含量最高。例如在铁闪石中 TiO_2 的含量在 4.52—10.33% 之间(迪尔等，1963)，在辉石类矿物中，单斜辉石(TiO_2 含量一般变化在 0.29—2.11% 之间)钛的含量比斜方辉石(TiO_2 含量一般变化在 0.1—1.65% 之间)高，并且随着所在岩石的碱性增强而增高，例如，一般玄武岩中普通辉石的 TiO_2 含量为 0.10—0.68%，平均值是 0.47%(弗里等，1974)，而碱性橄榄玄武岩中含钛单斜辉石 TiO_2 为 1.19—5.72%，平均值为 3.29%(麦克吉特契克，1970)，再现了钛在岩浆岩中分布的规律性。层状硅酸盐矿物中以黑云母含钛最高，次之为金云母、白云母含钛最低。黑

云母中 TiO_2 的含量一般变化在 1.5—6% 之间(卡米契尔，1967 和迪尔，1962)，同辉石、角闪石一样，基性、碱基性岩的云母比酸性岩的云母中 TiO_2 含量高，例如在霞石斑岩中黑云母中 TiO_2 的含量最高，为 11.81% (Д. Л. 谢尔迪尤钦柯，1948)。架状硅酸盐矿物中各种长石的钛含量基本上都低于 0.1%，一般变化在 0.01—0.1% 之间（迪尔等，1963)。一般地说，岛状硅酸盐矿物(如橄榄石)中 TiO_2 的含量较低，但在石榴石族的矿物中有时出现异常高的钛含量。例如，钙铁-钛榴石中 TiO_2 的含量变化在 0.43—15.24% 之间(霍威，1968)，黑榴石中 TiO_2 的含量变化在 2.51—17.3% 之间(迪尔，1962)。此外，斜方硅镁石中钛的含量也较高，据麦克吉特契克(1970)报道，TiO_2 的含量为 4.7—5.6%。

以上数据足以说明钛在造岩矿物和副矿物中分布的广泛性和不均匀性，这种分布的不均匀性，不仅取决于阳离子结晶化学常数的差异性，载体矿物的化学成分和结构特点，而且还取决于钛在晚期熔融体中的富集趋势。

许多经典著作都把钛铁矿、榍石、金红石当作花岗岩钛的主要富集矿物，而黑云母、金云母载体的钛仅占次要地位（汉凡施，1935；兰卡玛、萨哈玛，1953；戈尔德施密特等)。后来 E. Б. 兹拉门斯基等（1957）对中哈萨克和东哈萨克斯坦花岗岩的研究提出了相反的看法。大量的分析证明，花岗岩中钛的主要富集矿物是黑云母，它荷带了岩石钛总含量的 70—80%。尽管钛铁矿和榍石中钛的含量很高，但由于它们在岩石中的含量甚微，因此不是花岗岩中钛的富集矿物。二十多年来大量的研究资料证实了兹拉门斯基意见的普遍性（表 2-4)，而在基性岩中，榍石及其它副矿物则为钛的主要富集矿物，这说明钛在花岗岩中主要呈类质同像的形式分散到黑云母、角闪石等铁镁硅酸盐矿物中，而在基性或碱基性岩石内，钛主要成独立矿物或以类质同象进入其它副矿物中。

表 2-4　钛在造岩矿物和副矿物中的分配

岩石类型	产地	岩石中 TiO_2 的总量(%)	钛在矿物中的分配(%)			资料来源
			石英或长石	黑云母、角闪石、辉石	榍石及其它	
花岗岩	德国	0.18	17.4	75.3	7.3	高文，1969
花岗岩	德国	0.13	23.9	69.2	6.92	高文，1959
花岗岩	苏联*	0.30	25.5	59.4	13.4	列诺娃等，1964
斑状正长岩	苏联	0.88	22.5	38.2	39.3	列诺娃等，1964
辉长岩	美国	5.73	—	22.6	77.3	布奇，1971
辉长岩墙	美国	3.43	—	11.1	88.6	布奇，1971
富橄玄武岩	美国	3.88	—	12.5	29.36	布奇，1971
橄榄石白榴岩	东非	2.48	2.46	68.3		萨哈玛等，1958

* 苏联北天山。

钛在岩浆结晶作用中的地球化学行为取决于岩浆熔融体的化学成分及钛的浓度和介质物理化学条件的变化。当岩浆熔融体(主要为中性、基性、碱基性)中 $Fe^{2+} > Fe^{3+}$ 时(亦即还原条件)，则 Fe^{2+} 与 Ti^{4+} 共同与氧结合形成钛铁矿族的矿物，大都是 $RO \cdot \dot{R}O_3$ 或 ABX_3（其中 A——Fe^{2+}，B——Ti^{4+}）型的复氧化物。依生成条件不同而含有各种数量不等的类质同象混入物——Mg、Mn、V，其次是 Cr、Al。由于该族矿物晶格中的氧离子是按最紧密堆积排列的，因此十分稳定(仅次于金红石)。如果钛过饱和，在形成独立钛矿物之后，多余的钛可以进入到磁铁矿中形成钛磁铁矿固溶体 ($FeTiO_3$-Fe_3O_4)，如前所述，在高

温下是连续的类质同象系列。A. F. 布丁顿的大量研究资料已被较为系统的实验所证明，进入磁铁矿中钛的含量与形成的温度成一定的函数关系。根据这一原理，磁铁矿中 TiO_2 含量可以作为地质温度计（图 2-3）。在岩浆岩中出现钛铁矿和磁铁矿共生时，测定磁铁矿中 TiO_2 的含量投影到图 2-3 上，即可求出岩浆岩的形成温度（现已积累了几乎所有岩浆岩类型的测定资料）。业已证明，这一方法对于解释形成 550—1000℃ 范围内的许多岩石的形成温度是可行的。必须指出，所测样品必须是原生的，因为后生变化可使钛磁铁矿中的 Ti 分解出来形成白钛石或金红石。

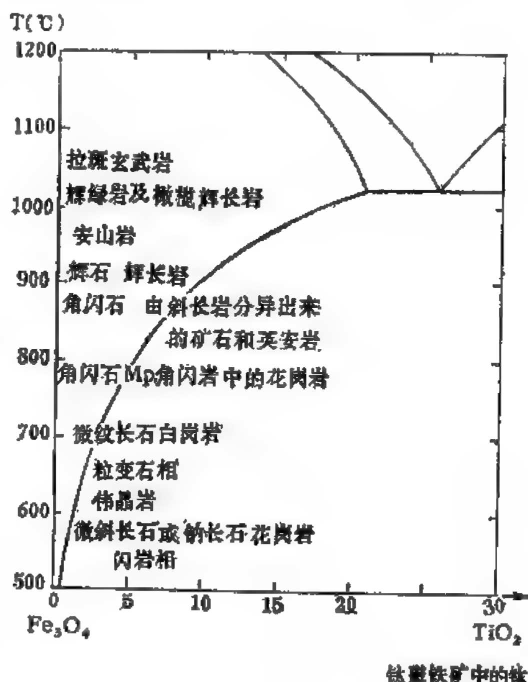


图 2-3 岩浆岩磁铁矿中 TiO_2 的含量同形成温度的关系（据 A. F. 布丁顿，1955）

若岩浆熔融体中 $Fe^{2+} < Fe^{3+}$ 时（即氧化环境），则形成金红石和赤铁矿组合。金红石是最富钛的矿物，它的理论分子中含钛为 60%。由于金红石晶格中氧离子的紧密堆积，因此金红石不论在高温下还是低温下都是一切已知钛矿物中最稳定的，它比同质多象变体锐钛矿和板钛矿稳定得多。金红石中的钛经常被其离子半径相近的 Nb^{5+}、Ta^{5+}、Fe^{3+}、Fe^{2+}、Cr^{3+}、V^{3+} 等离子类质同象所替代，形成许多金红石的变种。当岩浆岩中钛过饱和时，形成金红石后所剩余的钛，则进入赤铁矿形成钛铁赤铁固溶体（$FeTiO_3$-Fe_2O_3），而在高温条件下是连续的类质同像系列。当温度缓慢降低时，则发生固溶体分凝作用，常形成钛铁矿、赤铁矿页片间生构造。

在富钙的岩浆熔融体中，则形成榍石［$CaTi(SiO_4)$］。钛不像锆那样能形成简单硅酸盐，钛的硅酸盐多是含有一些其它阳离子（如Ca、Na、K……）的复杂硅酸盐。其理论分子式中的化学成分是 CaO28.6%、TiO_2 40.8%、SiO_2 30.60%。实际上常混人 FeO6%、其次是 MnO（最高 3%）、MgO、Fe_2O_3、Al_2O_3 以及 Cr_2O_3、Nb_2O_5 和 ZrO_2。此外，稀土元素还可以置换钙离子而进入榍石的晶格中。一般是碱性岩中的榍石荷带铈族稀土，而花岗岩中的榍石常荷带钇族稀土。从离子半径大小来看，钇族稀土比铈族稀土更容易置换 Ca^{2+} 而进入榍石的晶格中。

在碱性富钙的岩浆熔融体中（如碱性岩浆同化了石灰岩或辉长岩和石灰岩接触带中同化混染作用强烈的地段），则形成钙钛矿（$CaTiO_3$）。由于 Ca^{2+} 离子和稀土元素的离子半径较为接近，首先稀土（Ce、La……等）可以类质同象进入钙钛矿。其次，钙钛矿中的Ti还可被 Nb^{5+}、Ta^{5+} 置换，为保持电荷平衡，经常是 1 价 Na^+ 离子置换 Ca^{2+} 离子。由于 Na^+、Ca^{2+} 离子半径相近能够保持矿物晶格构造的稳定性。另外，在钙钛矿族的矿物中，还可能类质同象混入少量的 Zr、Hf、Sn、U、Th、Fe、Al、Mn、K、Mg 等许多种元素。

在碱性的岩浆熔融体中，碱金属浓度高能形成铌、钽、钛酸盐矿物，这族矿物都能荷带

稀土和铀。

一般在基性的岩浆岩中常形成钛铁矿、磁铁矿和金红石组合，但当 Mg 含量高时则形成镁钛矿。

伟晶岩气成作用期间，挥发分强烈聚集，钛与 Cl、F 等卤族元素能形成卤素化合物和钛氟的碱金属络合物(如 $M_2[TiCl_6]$ 和 $M_2[TiF_6]$(M——K、Na、Rb、Cs 等)。矿化剂元素不仅携带了钛，而且富集了许多稀有稀土元素。除形成简单的钛矿物外，还可形成一些类质同象成分复杂的钛矿物(钙钛矿、榍石、星叶石、层矽铈钛矿)。特别是碱性伟晶岩中，可形成各种复杂的钛、铌、钽酸盐的矿物。由于矿物形成于伟晶期晚阶段（或气成-热液期）富含超临界水和挥发分的介质中，其矿物常含有氟或 $(OH)^-$ 的附加阴离子。在碱性和碱基性伟晶岩以及花岗伟晶岩中常形成钛的工业矿床，这类矿床的经济价值与其说是钛，不如说是与钛伴生的极其贵重的稀有(Nb、Ta、Zr……)、稀土(Y、Ce、La……)以及放射性元素(U、Th 等)。

自变质作用和热液蚀变能使原生的钛铁矿、榍石和金红石发生矿物相的转变。例如，榍石受到改造发生分解并生成金红石或锐钛矿，有时榍石转变成钙钛矿。钛铁矿可以发生榍石化，其颗粒周围可形成榍石边。它与金红石经热液作用还能发生白钛石化。在碱质交代带中可释放出少量的钛，与 Ca^{2+} 离子(碱交代钙被钠置换出来)结合形成榍石。因此，在钠化带之外的夕卡岩带中，有时榍石明显增多，常见交代或包裹原生的副矿物。在气成-热液成矿作用过程中(玢岩式或夕卡岩型铁矿)，磁铁矿(赤铁矿)中的 TiO_2 含量是随着成矿温度的降低而有规律的下降(V、Ti 大致为正相关关系)。因此，利用 TiO_2/TFe 和 V_2O_5/TFe 分别作纵横坐标能把不同矿化阶段的矿石类型区分开来(长江中下游火山岩区铁矿研究组，1977)。

三、表生作用中钛的地球化学

钛是比较稳定的元素，一般不形成可溶性的化合物。具有中等离子电位的钛（Ri＝0.69 Å）对水分子有较强的极化能力，会引起水解作用并使这些水化物从水中沉淀出来。由于 TiO_2 只能在 pH 为 2—3 的强酸性溶液中才稳定，否则，将发生水解。自然界中这样的强酸性介质条件极少，因此，离子状态的钛在水溶液中的迁移是微不足道的。

在表生带的钛矿物(和含钛矿物)遭受风化作用时，钛呈氢氧化物（$TiO_2\cdot nH_2O$）沉淀在附近破碎带中，这种氢氧化物的一部分失水并发生重结晶，经过锐钛矿-板钛矿最后转变成金红石。因此，在风化壳内部(或土壤表面)由于其它元素在风化、水化过程中流失使钛产生相对富集。例如，印度暗色岩风化垂直剖面中 TiO_2 的含量由新鲜玄武岩的 1.87% 增加到红土化铝土矿(剖面上部)的 8.9%。钛铁矿或金红石在表生作用下常发生白钛石（$TiO_2\cdot nH_2O$）和变榍石（$TiO_2\cdot Al_2O_3\cdot nH_2O$）化。

因为钛难以形成可溶性化合物，所以海水中含的钛丰度很低，平均含量为 0.001ppm（维诺格拉多夫，1967），大约相当于铁丰度的 1/60。河水中钛的含量不超过 0.06ppm。钛在各类沉积岩中的丰度（ppm）分别为：页岩 4600，砂岩 1500，碳酸盐 400，深海石灰岩 770，深海粘土岩 4600（涂里干、魏德波尔，1961 和维诺格拉多夫，1962）。十分明显，在粘土质沉积岩中钛的含量最高。不同时代粘土岩的丰度似有从老到新逐渐降低的趋势

表 2-5 俄罗斯地台各时代地层粘土质岩石样品中 TiO_2 的含量

（据 A. Л. 维诺格拉多夫；A. Б. 罗诺夫，1956）

地层时代	里菲系	寒武系	奥陶系	志留系	泥盆系	石炭系	二叠系	古生界	三叠系	侏罗系	白垩系	中生界	第三系	第四系	新生界
分析样品数	17	14	8	6	94	36	28	203	4	16	12	32	12	5	17
试样中标本数	765	436	198	531	2543	508	730	5720	121	328	255	704	352	28	380
TiO_2 的含量（%）	0.88	0.84	0.64	0.60	0.87	0.84	0.57	0.80	0.71	0.77	0.74	0.75	0.59	0.67	0.62

[用俄罗斯陆台的资料来说明（表 2-5)]。

土壤中 TiO_2 的含量取决于形成土壤的原岩。由玄武岩和其它基性岩风化形成的土壤最富含钛，特别是亚洲、非洲的热带和亚热带红土中钛的含量最高（例如肯尼亚的红土壤中 TiO_2 高达 34%）。土壤中钛的含量与有机质含量成反消长系，因为腐殖质酸能够溶解部分钛导致钛从土壤流失。因此，沼泽苔原富含腐殖质的上层土壤含钛最少。 在各类氧化矿石中以铝土矿中钛的含量最高，TiO_2 的含量一般不低于 2—3%，通常含量变化在 5—8% 之间，有时高达 18%。 沉积铁矿石中钛的含量相当低，TiO_2 变化在 1200—3000 ppm 之间，一般不超过 1%，低者仅 400ppm（Д. Л. 谢尔迪钦科等，1958）。总的说来，外生铁矿石低于内生铁矿石的钛含量。因此，矿石中 TiO_2 的含量可作为鉴别铁矿成因类型的标志之一。

海生植物中 Ti 的含量约为 12—80ppm，人体中钛的含量为 0.4ppm（H. A. 施罗德，1973）。由于钛不易形成碳水化合物，很难被生物大量吸收，因此，动植物和人体中钛的含量是很低的。

四、变质作用中钛的地球化学

钛是比较惰性的元素，在交代和变质过程中它的转移量是很少的。但在深变质作用中(混合岩化)钛也能变为活动性元素。

在变质作用中，钛离子仅仅发生就近重新组合和矿物相变。当富含钛的岩石变质时，钛从岩石中析出形成浸染状金红石(有时达 5—6%)，分布于片麻岩、云母片岩、角闪岩或其它变质岩中。在前进变质作用过程中，随温度升高能够发生如下的矿物相变：锐钛矿—板钛矿-金红石。 当 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 水化物加热到 490℃ 时，可生成锐钛矿，温度达到 860℃ 时，锐钛矿转变成板钛矿，而在 1040℃ 时，则生成金红石。另外，在变质作用中，还能形成各种固熔体分解结构(尚浚等，1980)。当含 Ti 较高的铁矿石遭受较强的区域变质作用（800℃ 以上)时，可使含 Ti 和 Fe 的物质重熔，离子重新组合，形成钛铁矿-磁铁矿或钛铁矿-赤铁矿固溶体。尔后当温度逐渐缓慢地降到 800℃ 时，即形成磁铁矿-钛铁矿的固溶体分解结构，当进一步分解时，则钛运移并聚集于磁铁矿颗粒间隙呈单矿物颗粒析出(如受定向应力的作用，可形成钛铁矿的聚片双晶和不同方向的双晶)。钛铁矿-钛赤铁矿固溶体分解结构的形成条件是：当钛铁矿中 Fe_2O_3 含量超过 6% 时，在复杂的变质过程中或之后，温度缓慢下降至600℃时，钛铁矿-赤铁矿的固溶体即可分解形成聚片状或条纹状不混溶连晶。 赤铁矿(或钛赤铁矿)与磁铁矿在同一地质作用中有互相排斥的趋势。

在浅成变质或中深成变质作用中，当氧浓度较高时，多形成赤铁矿，而在深成变质作用的还原条件下则多出现磁铁矿。

变质杂岩中 TiO_2 的含量变化较大，从痕迹到 5—7% 以上，这取决于原岩的化学成分。化学沉积岩和由花岗岩类的岩石所形成的变质岩含钛最低，最富含钛的变质岩是正角闪岩，钛的含量一般在百分之几。由于变质岩继承了原岩化学成分的特征，因此钛的含量对于变质岩具有成因意义。在基性的火成岩中，钛的含量随岩石铁的含量变化而规律地变化，这种关系在沉积岩中是不存在的。因此，用 Ti——F ($F = TFe/TFe + Mg$，铁的富集比率)作图可以绘出一条直线将正、副变质岩区分开来。

由于钛所具有的惰性，在强烈的变质作用中其它元素大量转移，而钛仍较多地保留下来，所以在深变质的情况下，钛还是区分正、副变质岩的标志之一。

第二节　钒

钒是周期表第五族副族(即钒副族)的第一个元素，于 1830 年正式发现，本世纪初开始应用，具有很大的实用价值。虽然钒在自然界中有着相当广泛的分布，但是比较分散，所以通常它被看作为稀有微量元素之一。

一、钒的地球化学特征

钒在地球化学分类上划归铁族元素组，表明它与其它铁族元素常紧密共生。就在自然界中的分布而言，钒基本上是亲石元素，同时还显示出一些亲铁性，它与氧的亲合力强，亲硫性甚弱。

钒的地球化学行为，除外界条件外，受其自身的地球化学参数所制约。钒的地球化学参数如表 2-6。

表 2-6　钒的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
V	23	50.94	8.35	5.96	1890±10	~3000	$3d^34s^2$	1.4(+3) 1.9(+5)	135
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
2+,3+ 4+,5+	1.311	1.22	0.74 (+3) 0.59 (+5)	6.74	$V^{3+} \longrightarrow V^{4+}$, −0.74			4.05 (+3) 8.47 (+5)	5.32(+3) 15.12(+5)

钒和钒副族其它所有的元素一样，钒原子的价电于是在不同的能级上，*N*层上有 2 个价电子，*M* 层上有 3 个价电子，钒的原子价可以是不同的。自然界中钒主要是呈 3 价或 5 价的状态存在。3 价钒的离子半径与 3 价铁的离子半径很接近 (Fe^{3+} = 0.67 Å)，由于这个原因，3 价钒几乎不形成本身的矿物，而是作为类质同象的杂质存在于铁及部分铝

$(Al^{3+}=0.57\,\text{Å})$ 的矿物中。这种钒和丰度大的元素——铁及铝在晶体化学上的相似性，是被解释为钒在自然界高度分散的主要原因。5 价的钒与 3 价的钒不同，一般形成独立的矿物——钒酸盐的形式存在，后者通常与铀和磷一起共生。已知有六十余种复杂的钒酸盐矿物(如钒铅锌矿、薄晶钒钙石、褐铅矿、钒酸钾铀矿、钒酸钙铀矿、钒云母等)。简单的钒酸盐矿物(如钒铋矿、钒铝矿等)。大量的钒矿物都是在地表低温条件下形成的，已知的有两个硫化物矿物，即绿硫钒矿 (VS_4) 及铜钒硫矿 (Cu_3VS_4)，但较少见。

在某些铀-钒矿床中，钒的矿物学曾被仔细地研究过，钒的氧化物等的稳定范围如图 2-4 所示。不同钒矿物在 Eh-pH 图解中的位置见图 2-5。

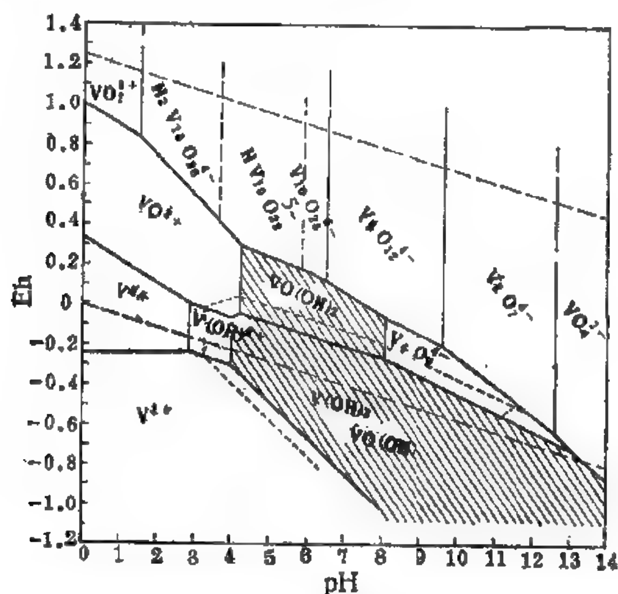


图 2-4 钒的氧化物等在 25℃ 时的 Eh-pH 稳定范围(据伊文斯和加瑞尔斯，1958)

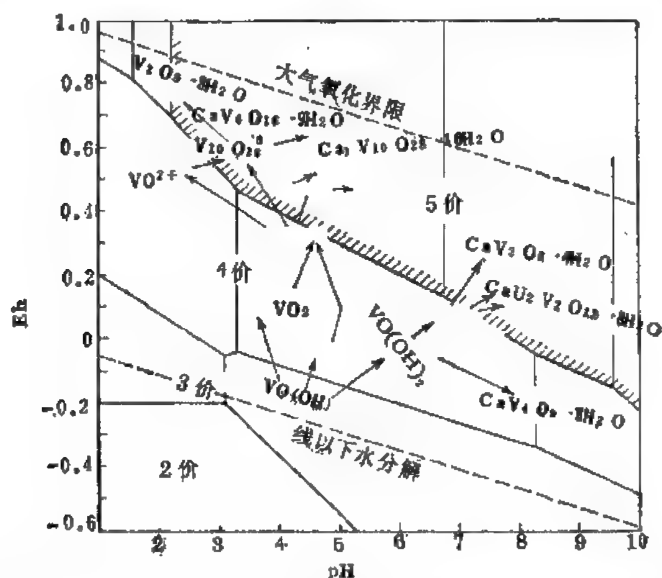


图 2-5 不同钒矿物在 Eh-pH 图解中的位置和可能的变化顺序
(据伊文斯和加瑞尔斯，1958)

一般说来，在内生矿物中钒以 3 价占优势，而在表生条件下钒则以 5 价的化合物较稳定。从氧化还原电位看出，在溶液中 V^{5+} 是相当强的氧化剂，V^{3+} 是弱还原剂。V^{3+} 因具有较大的离子电位，故在水溶液中不存在简单离子，而常聚合为复杂的多酸离子。

自然界中钒有两种同位素，即 V^{50} 和 V^{51}，二者丰度的百分数分别为0.25%与99.75%，V^{50}/V^{51} 的比值等于 2.506×10^{-3}。

根据星体及太阳大气光谱分析的结果表明，钒是作为微量和广泛分布的丰富元素之一。据修斯和尤瑞(1956)的资料，其宇宙丰度为 220 ($Si = 10^6$)，高尔斯(1969)测定太阳系中钒的丰度为 630($Si = 10^6$)。

陨石中钒的丰度对石陨石(球粒陨石)的化学分析表明，钒的含量在第三过渡系列的铁族元素中是最低的，平均为 70ppm，其含量变化在 47—93ppm 之间。陨铁的含量则更低，一般仅几个 ppm，甚至到 0.2ppm 以下。

月球物质中的钒，据不同作者报道，在月岩中多为 30—50ppm；土壤中含钒略低，多数在 25ppm 以下，少数也有高至 70—110ppm。

地球及其壳层中钒的分布也是不均匀的，它主要分布于地球的岩石圈，据泰勒(1964)的资料，大陆地壳中钒的丰度为 135ppm，已知由地壳经地幔至地核，钒的丰度逐渐减低。

二、内生作用中钒的地球化学

钒是基性岩浆中的重要元素，主要类型岩浆岩中钒的丰度如表 2-7。

表 2-7　主要类型岩浆岩中钒的丰度 (ppm)

元素	超基性岩		基性岩		中性岩		酸性岩		
	涂和魏*	维*	涂和魏	维	涂和魏(正长岩)	维(闪长岩)	涂和魏		维
							富钙	贫钙	花岗岩等
钒	40	40	250	200	30	100	88	44	40

*涂和魏为涂里干和魏德波尔(1961)；维为维诺格拉多夫(1962)。

根据格麦林(1968)的资料，不同岩浆岩中钒的含量如表 2-8。

表 2-8　不同岩浆岩中钒的含量 (ppm)

岩石名称	分析数	含量范围	平均含量
花岗岩	222	3—310	72
石英闪长岩	59	20—300	99
正长岩	25	7—300	110
二长岩	12	10—380	136
闪长岩	114	4—400	148
玄武岩	387	2—1100	266
斜长岩	7	21—130	61
流霞正长岩 十霞斜岩	70	5—1000	235

从表 2-7 和表 2-8 可以清楚看出，基性岩是所有岩浆岩中含钒量最高者。与岩石化学全分析的资料相对应，还可发现岩浆岩中的钒与主要造岩元素之间存在着一定的依赖关系：随着 TiO_2、MgO、FeO 含量的增高，V_2O_5 的含量也逐渐增高；随着 SiO_2、Na_2O 含量的增高，V_2O_5 则明显下降。格麦林特别强调指出了钒在岩浆岩中的含量与 SiO_2 含量呈明显的反消长关系。

在岩浆作用过程中，钒主要呈 3 价的状态出现，3 价钒的阳离子是早期结晶作用的主要元素之一。迄今为止，岩浆岩中尚未发现钒的独立矿物，因此，钒只是以类质同像形式参加到磁铁矿、钛铁矿及暗色造岩矿物橄榄石、辉石、角闪石、黑云母中，长石内含钒甚少(表 2-9)。

在岩浆作用阶段，最有意义的是钛磁铁矿矿石中钒的富集，有综合利用的价值，因此为许多研究者所重视。根据我国几个主要钒钛磁铁矿矿床的研究资料，矿石中 V_2O_5 含量一般为 0.2—0.3%，高者为 0.4—0.5%，并且随矿石变富而 V_2O_5 含量增加(表 2-10)。

表 2-9　岩浆岩的单矿物中钒的含量 (ppm)

(据瓦杰尔和诺科尔兹等)

岩石类型	橄榄石	辉　石	斜长石	磁铁矿	钛铁矿	黑云母	角闪石	全　岩
橄榄辉长岩	<5	300	10	—	—			
紫苏橄榄辉长岩	<5	250	<5	—	—			225
无橄辉长岩	—	100	10	800	300			
辉长岩系暗带体	—	—	—	2000	600			
辉石云母闪长岩		200	—	—	—	400	—	100
英闪岩			15		300	400	300	150
花岗闪长岩			10		300	300	150	70
花岗岩			10			300	—	70

表 2-10　我国几处钒钛磁铁矿矿石中 V_2O_5 的含量(%)

(据四川省地质局 106 队等)

矿床名称	含矿岩体	岩石含钒量	表外矿	贫矿	中矿	富矿
P矿床	辉长岩	0.09	0.17	0.20	0.38	0.42
H矿床	辉长-辉石橄榄岩	0.11	0.13	0.21	0.35	0.42
D矿床	斜长岩		0.16	0.31	0.44	0.55
T矿床	辉绿岩		0.11	0.18		
B矿床	辉长-苏长岩			0.12	0.30	

钛磁铁矿为本类矿石中钒的主要赋存矿物，一般 V_2O_5 含量均大于 0.5%。钛磁铁矿中钒的进入，一般认为是"补偿类质同像"的结果。钒钛磁铁矿的化学式是 $Fe^{2+}(Fe、V、Ti)_2^{3+}O_4$，当岩浆浆中 $FeO:Fe_2O_3 > 1:2$，即当岩浆中 Fe_2O_3 的浓度过小不足以形成磁铁矿，而 V_2O_3、Ti_2O_3 的浓度又较大时，后者能以补偿 Fe_2O_3 的地位进入磁铁矿晶格，从而形成钒钛磁铁矿。

钒的特性是不产于早期岩浆结晶的硫化矿物(磁黄铁矿-镍黄铁矿聚合体)内，亦不产于晚期岩浆结晶的硫化矿物内。尽管钒的硫化物在自然界中有所发现，但很少见，故在岩浆结晶阶段钒不表现亲硫的性质，它主要表现亲氧性，特别是当岩浆岩中出现磁铁矿，则钒即主要存在于磁铁矿内。岩浆岩产出的磁铁矿里，其 Fe:V 比值是非常规律地增加的，

因而可作为岩浆演化阶段和矿床成因的一个指示标志。

在伟晶作用阶段，析出的含钒矿物很少，正如有的研究者所指出的那样，钒在伟晶作用的形成物中是一个偶然存在的元素，甚至可能是不存在的元素。值得指出的是，3 价钒是绿柱石的变种——纯绿宝石的着色剂，其中含钒量在 0.1—0.7% 之间，而且它置换纯绿宝石中的铝。

岩浆期后作用所形成的夕卡岩型铁矿石所不同于岩浆成因的铁矿石，其中的钒已不再是标准的杂质元素，仅仅以万分之几的含量在磁铁矿和硅酸盐中类质同像置换铁。只在个别矿床，由于围岩中有钒的来源，可使矿石中钒的含量稍高。

在热液作用阶段，虽能形成种类较多的钒矿物，但仍只有在极少数的情况下才发现有钒的富集现象，这可能是因为 V_2O_5 和氢氧化钒溶解度很低的缘故。诺达克等在研究铼的地球化学时，曾发现在每个热液硫化物内实际上都含钒，含量高达数百 ppm，表明钒与其它金属硫化物和含硫盐可能存在有一定的伴生规律，但基本上未形成有意义的工业富集。

三、表生作用中钒的地球化学

在表生带中，内生的含钒矿物遭受到风化作用后，其中 V^{3+} 离子很容易被氧化而转变为含 V^{5+} 的 $(VO_4)^{3-}$ 络阴离子，钒酸盐是一种可溶性的盐类，因此它可以在酸碱性变化很大的溶液中搬运。然而，事实上能随着表生带中循环水迁移的钒酸根离子的数量并不多，这可从表 2-11 中列出的天然水中钒的含量得到证实。

表 2-11　天然水中钒的丰度（ppb，微克/升）

（据柯日达和瑞莱等作者）

水的类型	含量范围	平均含量	水的类型	含量范围	平均含量
地下和地面水（4237样）	0.1—87	1.6	热泉水	28—98	73
地下水（7—72米深）	0.1—1.4	0.5	热泉水	90	21
湖水	0.1—1.7	0.6	热泉水	—	1.6
海水	<0.2—5.1	2.1	酸性泉水	—	51
海水	0.2—0.3	—	酸性泉水	—	250
海水	1.3—2.9	1.9	酸性泉水	—	110

可见钒在表生带通常未作远距离的搬运，而是很快地从风化溶液中沉积下来。关于钒酸盐转变为难溶的钒化合物，可归纳为：1)粘土细分散相物质对钒的吸附作用；2)土壤或沉积物中有机物质对钒酸盐络阴离子的还原作用；3)重金属阳离子的局部富集，与钒酸盐络阴离子结合形成钒的矿物；4)当 2 价铀氧阳离子 $(UO_2)^{2+}$ 存在时，与钒酸盐络阴离子结合形成铀的钒酸盐矿物，其中以粘土对钒的吸附作用有最普遍的意义，是使钒在风化壳中趋向于分散的重要原因。

世界各国土壤中钒的丰度，已有的资料可综合列于表 2-12。

钒通常都趋向集中于淋积土层，而在铝红壤中含量最高，它的这种趋向与砷、硒同样是由于钒酸的高铁盐不溶解所致。红土矿石中含钒量高于地壳中钒的平均含量，然而由

表 2-12 世界若干国家土壤中钒的丰度（ppm）

国 家 或 地 区	钒的含量范围	平均含量
苏联俄罗斯平原的各种土壤(52)	50—260	100
美国各种土壤(26)	4—50	200
美国各种土壤(50)	2—270	86
美国弗罗里达州(60)	8—300	(20)
英国各种土壤(21)	40—100	65
苏格兰(161)	20—500	160
法国各种土壤(20)	3—68	32
西班牙各种土壤(77)	1—100	—
日本各种土壤(61)	10—300	100

酸性火成岩形成的红土都缺乏钒。一般说来，由基性火成岩形成的红土矿所含的钒比它的母岩还要高。红土矿和铝土矿都吸附阴离子，被红土和铝土矿所吸附的钒处于钒酸根离子状态。钒在铝土矿中的平均含量约大于地壳中平均含量的 2 倍。

在一些热液硫化矿床的胶结带中，有时可见许多含钒的硫化物，其成因可能是与来自氧化带钒的次生富集作用相关，无疑地此处钒的集中基本上系原生硫化物破坏所引起的。

沉积物和沉积岩中钒的丰度资料（表 2-13）表明，页岩和粘土中钒的含量最高，其它如碳酸盐和砂岩等含钒都是很低的。

表 2-13 主要类型沉积岩中钒的丰度（ppm）

元 素	页 岩（涂和魏）	页岩+粘土（维）	砂 岩（涂和魏）	碳酸盐（涂和魏）	深海沉积碳酸盐（涂和魏）	粘 土（涂和魏）
钒	130	130	20	20	20	120

钒的最有经济价值的富集作用，是发生在富含有机质的沉积物中（如世界很多地区都发现黑色海相页岩伴存有钒的富集）。经我国南方广泛分布的下寒武统石煤层（即含炭较高的黑色岩系）的研究确定，其中所含的钒有的已达到单独工业矿床的要求，储量也很可观。它常与镍、钼等元素联合聚集，可作为认识标准层的指示元素。对于钒的来源，尚存在有两种不同的意见：一种认为钒的富集与有机体的生理作用有关，另一种则认为与含钒的陆相悬浮物相关。

计算沉积岩中钒与主要造岩元素的相关系数可以看出，V_2O_5-TiO_2，V_2O_5-Fe_2O_3，V_2O_5-MgO 和 V_2O_5-FeO 相关系数均为负值，呈负相关或关系不密切；V_2O_5-Al_2O_3、V_2O_5-SiO_2 则呈正相关关系（表 2-14），这表明沉积作用中钒的地球化学行为与内生地质作用是迥然不同的。

目前认为，含钒（10^{-2}%）的近陆海相淤泥可能是石油以及其它沥青质中钒的渊源。在淤泥中（即生成石油的地层中），从石油开始形成时起，钒就存在于石油内部，在有机质转变为石油的整个漫长历史过程中，钒与镍的参加对该化学反应过程直接能起触媒作用，故钒被认为是自然作用中最重要的触媒剂之一。

钒是陆生及海生物质的微量组分之一，含量经常在 ppm 的水平上。在某些生物化学过程中，钒起着很重要的作用，因为许多植物需要从土壤中吸取钒，所以植物中都有其含量，煤灰中钒的富集（自数十 ppm 到万分之一以上）就是此缘故。一般农作物平均含钒量

表 2-14　沉积岩中钒与主要造岩元素的相关系数

（以黄马青组为例，据林师整 1978 年资料）

项　目	V_2O_5-SiO_2	V_2O_5-TiO_2	V_2O_5-Al_2O_3	V_2O_5-Fe_2O_3	V_2O_5-FeO	V_2O_5-MgO	V_2O_5-CaO
相关系数	0.75	−0.19	0.54	−0.64	−0.40	−0.44	0.28

为 1ppm，某些豆科植物中钒的研究表明，其最主要部分是在根部，仅仅很少量的钒自土壤经根部进入气生部分。钒像钼一样，可以促进土壤中微生物与氮的同化作用。它对于植物生长的影响，已知有大量可溶钒的化合物，对高等植物来说是有毒的，但极少量的钒是无害的（如对于 Aspergillus niger 的生长是有益的）。浙江西北部石煤层的植物中钒的含量研究表明*，植物对钒有一定的吸收和富集作用，其吸收序列为：小果南烛＞芒萁＞蕨。

因为某些海生动物需从海水中吸取大量的钒（如有些棘皮动物和被囊动物的血液中含有钒），所以当含钒生物灭亡后，可在底部的泥层中进行堆积。一般鱼类含钒为 0.04—1.8ppm，哺乳动物（包括人）平均为 2.6ppm，其它动物多数为 0.03—0.3ppm。钒对哺乳动物具有中等和高度的毒性，有的地区研究发现钒的水平与心脏病有一定关系。

四、变质作用中钒的地球化学

与钒结合的矿物，当发生轻微变质作用时，钒的含量基本上可保持不变，而在强烈的变质作用中，则可以使钒部分地发生活化转移，但通常并不发生钒的显著富集。

不同研究者曾对变质岩内钒的含量进行了测定，有关资料可综合列于下页表（表 2-15）。

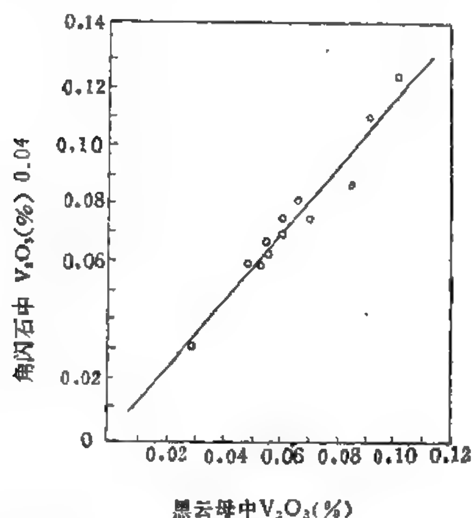


图 2-6　钒在共生的角闪石和黑云母间的分配

由于变质岩中钒的含量大致仍保持着原岩的特性，因此利用片麻岩中钒的含量可以作为区分原岩成因的判别标志。沉积成因形成的副片麻岩一般较正片麻岩中钒的含量为高。

根据加拿大近年的区域地球化学测量所获得的资料，鄂德和法瑞格（1973）得出钒在这些结晶岩石中的平均含量为 59ppm，这表明钒在高级变质作用中相对的不活动性。

研究变质岩共存矿物间的分配系数可用来检验分配过程是否达到平衡状态的情况。例如克锐兹在研究加拿大魁比克变质岩区中的片麻岩时，曾在工作范围内的不同地点，成对地采集了许多共生的黑云母和角闪石，分析了其中钒的含量并且作了图，结果每对数据的图点几乎都落在一条直线上（图 2-6），这

* 据梁子豪同志（1980）的资料。

表 2-15　不同类型变质岩中钒的丰度 (ppm)

(据留特温、萨哈玛、鄂德等)

岩石名称	钒的含量	加拿大结晶岩石	钒的含量
正片麻岩	5	片麻岩(2207样)	56.6
副片麻岩	20—70	片岩(164样)	108
石英岩	5.6—34	变粒岩(635样)	73
富铝片岩	34—56	平均	59
碳酸盐岩	1.7		

反映了钒在角闪石和黑云母间的分配系数为一常数，从而证明了在变质过程中角闪石和黑云母是平衡反应的产物。

第三节　铬

铬位于元素周期表第四周期第六副族，它有四种同位素，其相对百分含量如下

$$\begin{array}{cccc} Cr^{50} & Cr^{52} & Cr^{53} & Cr^{54} \\ 4.31\% & 83.76\% & 9.55\% & 2.38\% \end{array}$$

一、铬的地球化学特征

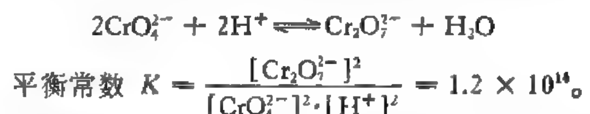
表 2-16 汇列了铬的主要地球化学性质。

表 2-16　铬的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Cr	24	52.00	7.23	7.20	1890	2482	$3d^54s^1$	2.4(+6) 1.6(+3)	100
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
3+，6+ 2+	1.249	1.18	0.63 (+3) 0.52 (+6)	6.764	$Cr_2O_7^{2-}+14H^+\longrightarrow 2Cr^{3+}$，1.33			4.76(+3) 11.54(+6)	4.75

铬的电子构型为 $3d^54^1s$，最外层的 1 个 s 电子极易失去，故呈金属性。随着 d 电子失去的多少，分别呈现 2+，3+，4+，5+，6+ 价。随着价态的增大，引起离子半径的减小和电负性，离子电位的增大，导致非金属性增强。2 价铬的化合物与 2 价铁的化合物相似，但 Cr^{2+}(E°_{298} = −0.41 伏) 比 Fe^{2+}(E°_{298} = 0.77 伏) 还原能力强得多。因此很不稳定，遇潮湿空气就氧化。Cr^{2+} 离子显碱性不易络合。在内生作用的条件下铬一般呈现 3 价。3 价铬的化合物和相应铁的化合物相似，但比铁易氧化。Cr^{3+} 的离子半径同 Al^{3+} 的离子半径相近 (Al^{3+}0.61 Å、Cr^{3+}0.70 Å)，这两个元素的氧化物，氟化物和氯化物都是同晶的，而且可以相互替代形成通式为 M_I、$M_{II}(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ 的矾类 (M_I——Al；M_{II}——Cr，Ga，V 等)。在强氧化条件下，Cr^{3+} 可氧化成 Cr^{6+} 形成黄色的铬酸络阴离子$(CrO_4)^{2-}$

成橙色的重铬酸络阴离子 $(Cr_2O_7)^{2-}$。CrO_4^{2-} 中6价 Cr(Cr^{6+}Ri = 0.4—0.5) 被四个氧离子所围绕，CrO_4^{2-} 络阴离子半径约为 2.6 Å。这两种络阴离子都易溶于水，在酸性介质中是强氧化剂。CrO_4^{2-} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 之间在水溶液中存在如下平衡关系：



$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$\text{平衡常数 } K = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]^2}{[CrO_4^{2-}]^2 \cdot [H^+]^2} = 1.2 \times 10^{14}。$$

在酸性介质中 CrO_7^{2-} 占优势，在中性溶液中 $\frac{[Cr_2O_7]^{2-}}{[CrO_4]^{2-}} \approx 1$，在碱性介质中 $Cr_2O_7^{2-}$ 占优势。当有挥发分 F、Cl 参与时，可形成 CrO_2F_2、CrO_2Cl_2。碱金属铬酸盐都溶于水，碱土金属铬酸盐的溶解度依 Mg⟶Ba 顺序降低，这种络合物使铬有一定的迁移能力。

铬具有亲氧性和亲铁性，但以亲氧性强。只有在还原和硫的逸度较高的情况下才显示其亲硫性。

六次配位的 Cr^{3+} 与 Al^{3+}，其次是与 Fe^{3+} 离子半径相接近：($Cr_{(VI)}$0.70 Å，$Al^{3+}_{(VI)}$0.61 Å，$Fe^{3+}_{(VI)}$0.63 Å)，故它们之间可以进行广泛的类质同像。此外，可与铬类质同像替代的元素还有 Mn、Mg、Ni、Co、Zn 等。所以在铁镁硅酸盐矿物和副矿物中有铬的广泛分布。

铬的矿物可分为：氧化物，氢氧化物，硫化物，铬酸盐，硅酸盐四大类。其中氧化物类的铬尖晶石族是铬的主要工业矿物。尖晶石族的矿物化学分子通式是：$nRO \cdot mR_2O_3$。2价金属元素经常有 Mg、Fe、Mn、Ni、Co、Zn；而3价元素是 Al、Cr、Fe、Mn 等。根据各组分的含量不同相应分成铬铁矿 $(FeCr_2O_4)$，镁铬铁矿 $(Mg \cdot Fe)Cr_2O_4$，铝铬铁矿 $[Fe(Cr \cdot Al)_2O_4]$ 和硬尖晶石 $(Mg \cdot Fe)(Cr \cdot Al)_2O_4$ 等。

尖晶石族矿物是等轴晶系，配位四面体和配位八面体共有角顶相联接。在八面体的六个角顶和四面体的八个顶角都分布着氧原子。大多数铬尖晶石在化学上 R_2O_3:RO 的比值是 1。当发生异价类质同像时，由于阴离子间离子半径的差异，造成结构中的不协调并发生晶格缺陷，同时引起铬尖晶石 $R_2O_3:RO \neq 1$。此外，铬尖晶石矿物中的杂质包裹体或者其中 FeO 的氧化都可以导致 $R_2O_3:RO \neq 1$。如果将铬尖晶石的化学成分换算成基础晶胞各元素的原子数，那么，铬的原子数变化在 5.73—13.50 之间，铝的原子数为 1.82—9.99 个，而 Fe^{3+} 不超过一个原子。Fe^{2+} 的变化在 2.12—5.49 (共有八个2价阳离子空间)，而 Mg 是 2.51—5.88，在这里 Fe^{2+} 与 Mg^{2+} 的类质同像关系明显地反映出来。

许多资料表明，造矿铬尖晶石和副矿物铬尖晶石的化学成分有明显的差异：

	造矿铬尖晶石	副矿物铬尖晶石
	铝低铬高	铝高铬低
MgO/FeO	1.6—2.6	1.1—1.4
Cr^{3+}/TFe	1.4—2.4	1.1—1.6

此外，造矿铬尖晶石中 V、Ti、Co、Ni 的含量都比副矿物铬尖晶石中高(表 2-17)。

铬尖晶石的化学成分与它的某些物理性质有密切的关系。据研究铬尖晶石结晶格架的基础晶胞轴值及折光率与基础晶胞中铬含量成直线关系，而铬尖晶石的比重和铬的含量也趋近于直线关系。

铬的宇宙原子丰度为 78 (标准：Si = 10^4) (H. 修斯，1956)，log Cr = 7.57(C. W. 阿伦，1973)。铬在太阳气圈中的原子丰度是 200 (单位：Si = 10^4)。铬在陨石中的丰度，以

表 2-17 中波布日耶地区造矿和副矿物铬尖晶石的铁族元素含量（ppm）

（据 A. K. 卡涅夫斯基，1969）

矿物	样品数	钛		钒		钴		镍	
		变化区间	平均值	变化区间	平均值	变化区间	平均值	变化区间	平均值
副矿物铬尖晶石	23	0.02—0.1	0.03	0.01—0.04	0.024	0.008—0.029	0.014	0.04—0.24	0.16
造矿铬尖晶石	12	0.1—0.4	0.28	0.02—0.2	0.08	0.005—0.048	0.032	0.11—0.25	0.18

石陨石最高，铁陨石最低。球粒陨石中 Cr_2O_3 的含量为 3600ppm（94 个标本平均值），玄武质无球粒陨石 Cr_2O_3 为 4800 ppm（维诺格拉多夫，1975）；石铁陨石中铬的含量变化在 1160—4650ppm 之间（开伊尔，1969）；而在铁陨石中铬的含量明显降低，仅变化在 5—269 ppm 之间（斯马莱斯等，1967）。铬在各类陨石中的分布特征反映了它的亲氧性。

不同类型球粒陨石中铬的含量如表 2-18。

表 2-18 不同类型球粒陨石中铬的含量（%）

（据马逊，1965）

元素 \ 陨石类型	顽火球粒陨石	H 群普通球粒陨石	L 群普通球粒陨石	III 型碳质球粒陨石	II 型碳质球粒陨石	I 型碳质球粒陨石
Cr_2O_3	0.23	0.52	0.54	0.58	0.36	0.35

月岩中铬的含量与石陨石大体相当，明显高于地球拉斑玄武岩（表 2-19）。

表 2-19 月球岩石和表土中铬的含量（ppm）

（据 A. Л. 维诺格拉多夫，1971）

成分 \ 类别	结晶岩石			表土			月尘	地球大洋拉斑玄武岩
	静海"阿波罗-11"采集	风暴海"阿波罗-12"采集	丰富海月球-16采集	静海阿波罗-11采集（平均）	风暴海阿波罗-12采集	丰富海月球-16采集（平均）		
Cr_2O_3	6000	5500	2800	3700	4100	2800	3700	$n\times100$

铬在地球及其各层圈的丰度（ppm）（据黎彤，1976）如下：

地壳	上地幔	下地幔	地核	地球
110	1600	2000	660	1500

地幔岩中铬的含量最高（Cr 被称为地幔型的元素），同石陨石中铬的含量比较接近。与铁、镍相反，铬不向地核集中。

二、内生作用中铬的地球化学

各类岩浆岩中铬的含量为：超基性岩 2000ppm，基性岩 200ppm，中性岩 50ppm，酸性岩 25ppm（维诺格拉多夫，1962）。铬的含量随着岩石基性程度降低而降低。来自世界各地的不同类型岩浆岩中，铬的分析资料也很好地说明了岩浆分异过程中铬的这一变化趋势（表 2-20，图 2-7）。从表 2-20 看出，超基性岩中铬的含量在 2300—3500ppm 之间。

玄武岩中的尖晶石二辉橄榄岩结核内铬的含量为2440ppm（基诺等，1970），金伯利岩中的尖晶石二辉橄榄岩结核，铬的含量是2410ppm（切恩，1971）。一般认为，这些结核是上地幔（不同深度）的碎屑物。因此，这些数据也提供了地幔中铬含量的信息。

在各类玄武岩中，铬的平均值变化在100—300ppm之间。从铬含量的频率变化图上看出（图2-8），洋中脊玄武岩和海岛玄武岩中铬的含量有明显的一致性，它们的铬含量出现机率的峰值都是278—398ppm，（E. 马扎特，1980）。一般说岛弧区的拉斑玄武岩中铬的含量较低，其平均值为100ppm，MgO/ΣFeO为0.60；而大陆边缘的钙碱性和高钾的玄武岩中铬的含量较高，其平均值为235ppm，MgO/ΣFeO为0.80。中性岩中铬的含量变化在11—67ppm之间。岛弧区的拉斑安山岩中铬的平均含量为16ppm，MgO/ΣFeO为0.40。

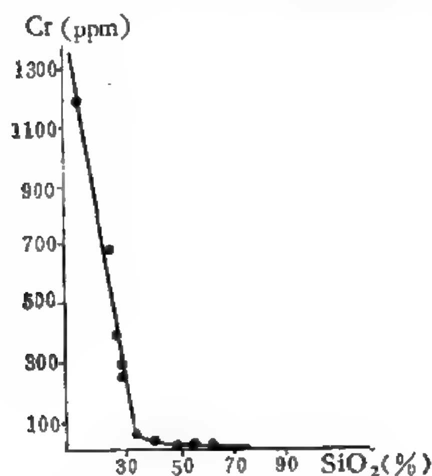


图2-7　岩浆岩中Cr与SiO_2含量关系曲线图（据弗罗利切）

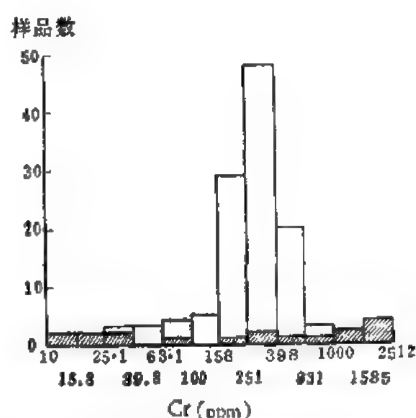


图2-8　125个洋中脊和海底玄武岩中铬的分布频率图（据马扎特等，1980）
斜线区表示辉长岩

取自大陆边缘和岛弧的钙碱性安山岩，其铬的平均含量为62ppm、MgO/ΣFeO为0.54。酸性岩铬的含量是很低的，一般在几到几十个ppm。花岗岩中（122个样）平均值为25 ppm（格诺曼，1965），花岗闪长岩中铬的含量为34 ppm，而浅色花岗岩铬的含量仅3.8 ppm。若考虑到拉斑玄武岩浆大致反映了正常岩石系列的原始岩浆成分，那么，在岩浆分异初期阶段形成的超基性岩中铬的含量达到最大值，从基性岩往后铬的含量急剧下降，直至花岗岩（或流纹岩）中的铬只是微迹存在。因此，铬矿床主要同超基性岩有密切的联系。

在岩浆中铬主要呈3价态，由于Cr^{3+}和Fe^{3+}，Al^{3+}，Mg^{2+}的晶体化学性质十分相似，在岩浆结晶阶段铬能够类质同像进入造岩矿物和副矿物中。

表2-21列举了一些主要造岩矿物和副矿物中铬的含量，从此表可以看出铬在矿物中的分布有如下特征：1）从岛状到链状，带状硅酸盐铬的含量增高（例如，橄榄石含铬很低仅20ppm，而单斜辉石中铬的含量却高达1560—8150 ppm）。因为当3价铬进入橄榄石晶格占据六次配位的Mg^{2+}和Fe^{2+}的结构位置时，即无Al^{3+}替代橄榄石晶格中的Si^{4+}，又缺少合适的1价阳离子，使过剩电荷得不到补偿，这就限制了Cr^{3+}广泛进入橄榄石的可能性。单斜辉石中铬的高含量是替代Al^{3+}进入的（单斜辉石含铝达10%，平均为2.5—4%）。单斜辉石的成分和结构均较复杂，一般通式是（Ca、Mg、Fe）$^{2+}$(Fe、Al)$^{3+}$、

表 2-20 各类火成岩中铬的平均含量（ppm）

（据白木，1978和其它资料综合统计）

岩类	岩性	含量	岩类	岩性	含量
超基性岩	纯橄榄岩(15)	3440	中性岩	正长岩	32
	二辉橄榄岩(150)	3050		安山岩(599)	59
	辉石岩(8)	2690		英安岩(134)	19
	金伯利岩(3)	1200		粗面安山岩(33)	11
	蛇纹岩(44)	3560		粗面岩(109)	5
基性岩	辉长岩(65)	370	酸性岩	花岗岩(122)	25
	碧玄岩(195)	245		花岗闪长岩	34
	碱性橄榄玄武岩(165)	330		浅色花岗岩	3.8
	玄武岩(315)	183		洋壳-陆缘流纹岩(213)	4.5
	碱性玄武岩(24)	248		大陆流纹岩(16)	2
中性岩	闪长岩	78		碱流岩(24)	<1
	石英闪长岩	33	碱性岩	霞石岩、白榴岩	110

$[(Si \cdot Al)_2O_6]$。Cr^{3+}（六次配位）代替$(Fe、Al)^{3+}$中的Al^{3+}（六次配位），或者以$Cr^{3+}+Al^{3+} \longrightarrow Mg^{2+}+Si^{4+}$方式进入单斜辉石。在$[(Si \cdot Al)_2O_6]$中$Al^{3+}$是四次配位可替代$Si^{4+}$，同时$Cr^{3+}$替代$Mg^{2+}$达到电荷平衡。而在透辉石$[(Ca \cdot Mg)(Si_2O_6)]$中，由于贫铝，$Cr^{3+}$难以进入，只有当贫Si、Mg富Al时才有利于Cr的进入。2）角闪石中铬的含量一般来说远低于辉石，大体上相当于基性岩的斜方辉石的含量。3）云母类矿物中铬的含量一般低于角闪石(金云母除外)，黑云母大于白云母的铬含量。实际上岩浆岩中的原生白云母中铬的含量只是微迹存在。4)铬极难进入斜长石的晶格，Cr^{3+}是六次配位，而长石中的Al^{3+}全是四次配位，彼此不能替代。铬几乎不能进入钾长石和石英的晶格，照例这些矿物中铬的含量是很低的。5)同种矿物中铬的含量随所在岩石的基性程度增高而增高。以辉石为例，辉石岩或橄榄岩中的富镁斜方辉石，铬含量常大于3000ppm，而苏长岩中的富铁斜方辉石中铬的含量降低了9/10。单斜辉石中铬的变化更大，在岩体底部早期析出的古铜辉石中铬的含量是6800ppm，而分异晚期上部辉长岩中的斜方辉石中铬的含量降低到200ppm。铬倾向于富集在早期析出的矿物里，这可用其具有高的晶体场稳定能来解释。6)在副矿物里，铬尖晶石类的矿物是铬的最重要的载体矿物。此外，与铬尖晶石结构类似的等轴晶系的磁铁矿也是铬的重要载体矿物。而钛铁矿与磁铁矿相比，铬的含量低得多。因为Fe^{3+}不容易进入钛铁矿晶格，从而Cr^{3+}也只能极少量的进入钛铁矿(例如，格陵兰的斯卡葛尔德，岩体钛铁矿含铬只有5 ppm，而共生的磁铁矿却含铬200ppm)。

根据美国南加利福尼亚岩基的各类岩石造岩矿物中铬的含量的平衡计算资料，橄榄苏长岩中磁铁矿和尖晶石富集了岩石总铬量的93%；黑云母苏长岩(含石英)中，辉石和黑云母是铬的主要载体矿物和富集矿物，它们富集了岩石总铬量的60%以上；而花岗闪长岩和花岗岩中的铬主要富集在磁铁矿里，其中花岗岩磁铁矿富集了岩石总铬量的95.43%。

从$MgO-Cr_2O_3-SiO_2$三相体系的平衡图上(图2-9)，可以大致地了解铬在岩浆作用中的结晶过程。在这个体系中，镁橄榄石和顽火辉石是共结的，同时又分别与镁铬尖晶石共结。相图中镁橄榄石-顽火辉石-镁铬尖晶石-液相的四元点在1546℃和约2%的Cr_2O_3含量处，在镁橄榄石-镁铬尖晶石共结线上Cr_2O_3的含量大约也是2%。通常情况下，超基

表 2-21 主要造岩矿物和副矿物中铬的含量 (ppm)

(据白木，1978；冯钟燕等，1975 的资料综合)

矿物	矿物赋存产状	铬含量	矿物	矿物赋存产状	铬含量
橄榄石	纯橄榄岩	0—20	金云母	碱性玄武岩	4875
斜方辉石	石榴石二辉橄榄岩	349.0	黑云母	花岗闪长岩	10—90
	玄武岩	220		石英二长岩	2—40
	安山岩	70		花岗岩	4—8
	流纹岩	2	白云母	花岗岩	4—7.9
单斜辉石	二辉橄榄岩	5476—14500		伟晶岩	12—44
	玄武岩	1000	石榴石	超基性岩/榴辉岩	0.81—15.9%/0.04—0.08%
	安山岩	230	尖晶石	基性-超基性岩	18.4—45.7%
韭角闪石	角闪石二辉橄榄岩	16600	铬尖晶石	副矿物	32—58%
角闪石	苏长岩	2—370	磁铁矿	副矿物	0.02—1.2%
	闪长岩	120	钛铁矿	副矿物	0.0005—0.025%
	石英二长岩	6—50	斜长石	超基性岩	100
	流纹岩	1.5—9.8		辉长-苏长岩	10—60
金云母	辉石岩	12300		二长岩	2

性岩浆中 Cr_2O_3 的含量仅千分之几，同时 MgO、SiO_2 和 Cr_2O_3 含量的比例，大体上也相当于图中镁橄榄石区的范围。因此，当岩浆冷却到 1860℃ 以下时，镁橄榄石首先晶出，此时，铬很少进入橄榄石中。随着橄榄石的结晶析出，Cr_2O_3 浓集到一定程度，镁铬尖晶石与橄榄石共结析出。由于铬尖晶石的析出一定要在岩浆熔融体中 Cr_2O_3 达到一定的浓度时(一般 Cr_2O_3 在 2% 以上)才有可能。那么，超基性岩浆 (Cr_2O_3 的含量一般在 0.45%) 在不考虑其它组分影响的情况下，要等岩浆熔融体的 73.5% 凝固之后，铬尖晶石才开始结晶出来。对含 0.05% Cr_2O_3 的辉长岩来说，则要等到 97.5% 的岩浆熔融体结晶后，才有可能结晶出铬尖晶石。因此，即使在岩浆早期结晶阶段形成的副矿物铬尖晶石，其析出也晚于橄榄石。这个阶段形成的铬尖晶石，经重力分异或动力分异可局部富集形成工业矿体。

到岩浆末期阶段，如果残余岩浆中 Cr_2O_3 的浓度聚集到一定程度，则发生熔离作用，扩大了铬尖晶石与液体的不混熔区 (图 2-10)，形成富铬的熔浆或接近纯铬矿浆，这种铬的矿浆沿裂隙充填形成贯入矿床和囊状富矿。这里，镁铬尖晶石的晶出早于镁橄榄石，最后以它和镁橄榄石同时晶出而完成成矿作用。由于岩浆早期的副矿物铬尖晶石与岩浆晚期的造矿铬尖晶石形成的物理化学条件不同，故两者化学成分有明显的差异。

从实验岩石学的成果 (Fe_3O_4-Cr_2O_3-SiO_2) (索米加，1960) 和 CaO-Cr_2O_3-SiO_2 (格拉泽，奥斯本 1958) 的三元系平衡图中，可了解在富铬的熔浆中，Fe_3O_4、CaO 的浓度增高使不混熔区扩大，有利于晚期熔离成矿作用(图 2-11)。当 CaO 加进硅酸盐熔融体中时，大部分 $[SiO_4]^{4-}$ 便聚集在 Ca^{2+} 周围促使氧化铁(铬)的分熔。如象透辉岩-纯橄榄岩型岩体中的透辉岩与纯橄榄岩交互成层，在靠近透辉岩的纯橄榄岩中往往形成一定规模的铬铁矿体。

图 2-9 $MgO-Cr_2O_3-SiO_2$ 三相系统的相平衡图(据开斯，1956 年)

图 2-10 $Mg_2SiO_4-MgCr_2O_4-SiO_2$ 系液相图解(据欧文，1967)

实验表明，氧逸度或氧的有效分压可以控制铬铁矿-硅酸盐相同时的沉淀和晶出矿物相成分的变化(图 2-12)。

图 2-12 可以看出，当氧逸度 f_{O_2} 为 10^{-7}—10^{-9} 大气压时，橄榄石、辉石可以与尖晶石同时沉淀；但当 f_{O_2} 值介于 10^{-9}—10^{-11} 大气压时，则辉石与钙长石同时析出，而不利于铬尖晶石析出。此外，氧逸度高可使铬尖晶石及其共结的硅酸盐都富镁质。因而，矿石中 MgO/FeO 比值高可作为评价铬矿体规模的标志之一。在一个封闭系统中，氧逸度是从属的变化条件，由熔融体的分晶程度和冷却速度决定。因此，矿体比较固定产于含矿纯橄榄岩异离体内。在开放系统中，氧从外部缓冲结晶作用的过程，矿物相组分由氧逸度决定。因此，边部矿体可以在不同岩相中出现。据伊尔文(1965)计算，天然铬铁矿-橄榄石-辉石组合的 f_{O_2} 稳定范围接近于 $10^{-4.4}$—$10^{-6.4}$ 大气压。当富铬的纯橄榄岩浆“分熔”以后运移到岩体由窄变宽处，流速骤减，氧逸度突然增高时，有利于成矿。

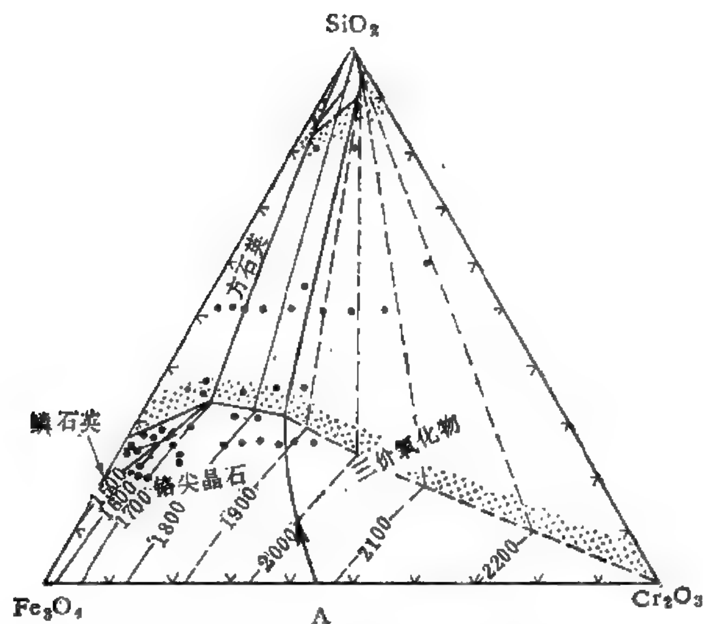


图 2-11　Fe_3O_4-Cr_2O_3-SiO_2 系统平衡图解（据米恩-索米加，1960）

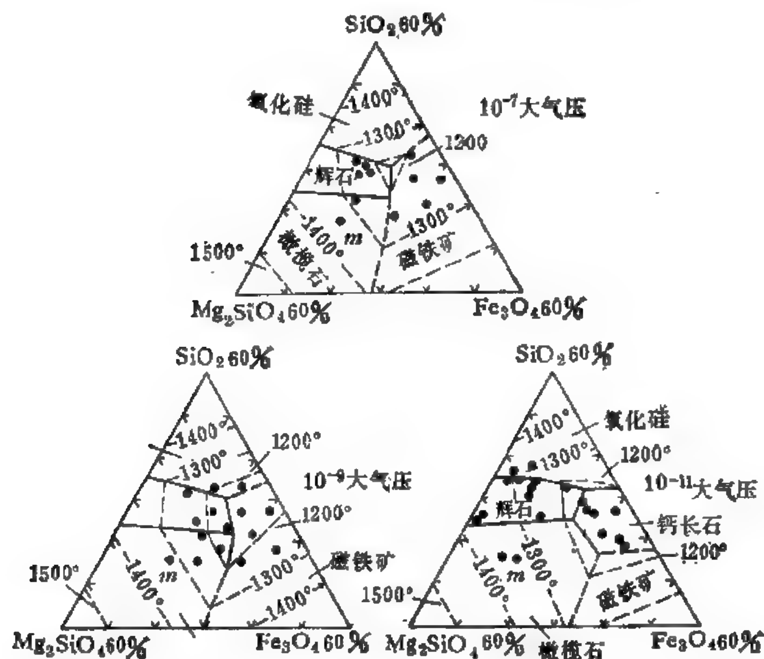


图 2-12　Mg_2SiO_4-FeO-Fe_2O_3-$CaAl_2Si_2O_8$-SiO_2 系在 $CaAl_2Si_2O_8$ 中含量固定为 40% 时，三种不同氧逸度条件下的液相关系（据杰纳，1969）

近年来国内外都十分重视铬矿超基性岩地球化学特征的研究和岩体评价标志的探讨。这里仅就用于找矿实践的几点略作介绍。

1）铬矿超基性岩镁质系数（M/F）一般偏高，而且同 Cr_2O_3 的含量成正消长关系。据中波布日耳地区近20个超基性岩体的资料统计，含矿岩体 M/F 平均值为 9.4，低于 6 的岩体未发现铬铁矿。我国主要铬矿超基性岩体 M/F 在 7—11 之间，M/F 过大或过

小部对成矿不利。

2）铬矿超基性岩 Cr_2O_3 的含量均高于超基性岩的平均值。据我国 44 个岩体 450 多个分析数据的统计，求得超基性岩铬的区域丰度值为 0.45％、(Cr_2O_3)。而含铬矿的超基性岩 Cr_2O_3 多数在 0.5—1％ 以上。Cr_2O_3 的概率分布偏离正态的程度愈大(亦即分布愈不均匀)对成矿愈有利。而 Cr_2O_3 的含量虽高于背景含量，但服从正态分布者对成矿则不利。乌拉尔、肯皮尔赛、东塔吉尔等地铬铁矿超基性岩也存在相似的规律。

3）铬矿超基性岩 Ni、Ti、V 的含量变化幅度大，Co、V、Sc 的含量低于不含铬岩体。在近矿围岩中 Ni 含量增高，钛含量下降，Na、Cu 明显富集。特别是 Cu（可能还有与其伴生的 Zn、Pb、Ge、Sb、Hg 等）在铬矿附近形成明显的原生晕，甚至在矿体上方 100 米左右的范围内还有明显的铜异常。此外，含铬矿与不含铬矿的超基性岩铁族元素对的比值也有明显的差异。与东塔吉尔不含铬矿的超基性岩体和肯皮尔赛铬矿超基性岩体的资料对比如下(表 2-22)。

表 2-22　含铬矿与不含铬矿超基性岩铁族元素对比值

（据 H. Д. 索博列夫等，1970）

元素对比值 / 岩体	Ni/Co	Cr/Ti	Ti/V	Cr/Ni	Cr/V
东塔吉尔	22	5.6	<5	0.7	
肯皮尔南部	20.6	7.5	7.5	1.0	55.5
肯皮尔北部	14	9.2	10	1.4	96

铬矿超基性岩 Cr/Ti、Cr/Ni、Cr/V、Ti/V 比值较高而 Ni/Co 比值较低。

4）一般地说铬矿超基性岩的橄榄石中铁橄橄石（Fe_2SiO_4）分子少。以肯皮尔赛岩体为例，全矿田斜辉辉橄岩中，橄榄石中的铁橄榄石分子平均含量为 7.92％，而上部矿化稍差的塔加沙赛矿田斜辉辉橄岩中，橄榄石中的铁橄榄石分子含量为 9.07％。

5)铬尖晶石的化学成分与矿体规模有密切的联系（H. B. 巴浦洛夫，1968)。肯皮尔赛岩体的研究资料表明：① 造矿铬尖晶石中 Cr_2O_3 的含量与铬的浓集规模成正比。大矿的造矿铬尖晶石中 Cr_2O_3 含量为 60.09—64.59％，小矿和矿化点的造矿铬尖晶石中 Cr_2O_3 含量是 59.31—61.94％；②尖晶石中的含镁系数 MgO/FeO 与矿化规模呈正比例关系。主矿体中铬尖晶石含镁系数一般在 2 左右或大于 2，小矿点中含镁系数多小于 2（平均 1.66)。③主矿体铬尖晶石中 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Al^{3+} 含量高，小矿体的铬尖晶石中上述元素含量低。这些差别在图示中反映得非常清楚(图 2-13)。

有人还试图用铬尖晶石的含铁系数（f)*、含铬系数（ϕ)** 和铬尖晶石分子的含铁尖晶石分子系数 f_{Cr}*** 等特征来揭示铬尖晶石成分的变化和确定不同岩体的同一含矿杂岩中矿化特征之差异，并对矿床规模进行远景评价。据肯皮尔赛主矿田的资料，含大矿岩

---

* $f=\frac{FeO\times 100}{MgO+FeO}$；

** $\phi=\frac{Cr_2O_3\times 100}{Cr_2O_3+Al_2O_3+Fe_2O_3}$；

*** $f_{Cr}=\frac{FeCr_2O_4\times 100}{FeCr_2O_4+MgCr_2O_4}$。

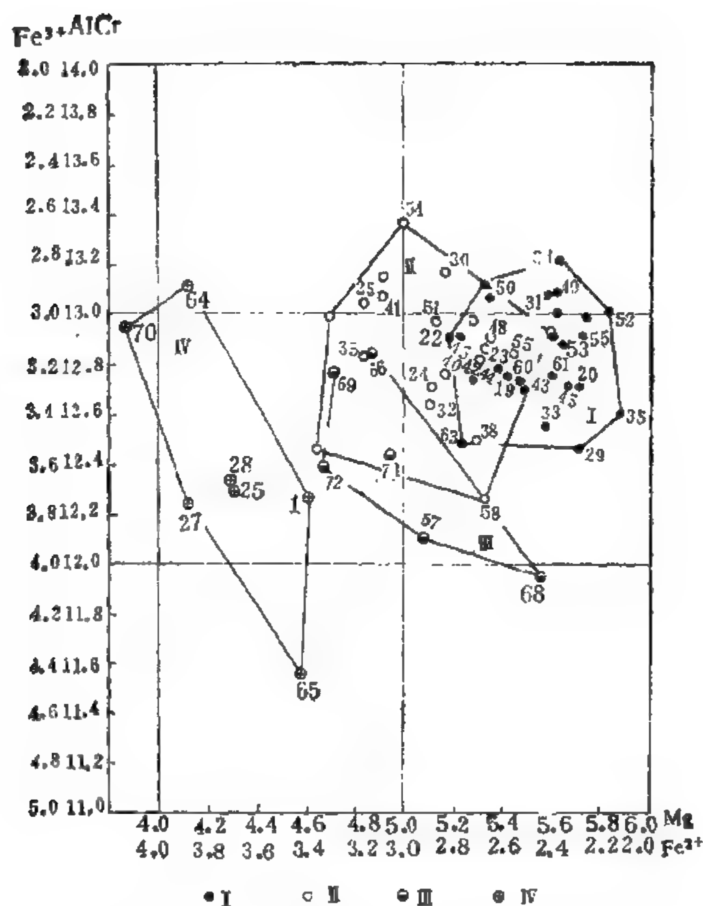


图 2-13　肯皮尔赛岩体主矿田与小矿体铬尖晶石成分的对比(据 H. B. 巴甫洛夫，1968)

I——大矿床中等浸染状矿石；II——大矿床块状矿石；III——小矿体和矿化点；IV——交代小矿脉或叠加交代侵染体

体的铬尖晶石中，f 值明显偏低，ϕ 值明显偏高，f_{Cr} 值偏低，f_{Cr} 与 f 值之间成正消长关系(造矿和副矿物铬尖晶石皆如此)。古巴铬矿超基性岩中造矿铬尖晶石的化学成分与矿体规模亦存在相似的关系。必须指出，上述所研究的岩体均系地槽区的橄榄岩建造，不一定适用于地台区。这种区域性的统计规律是否具有普遍性，能否用于中国的找矿实践尚待进一步研究。

三、表生作用中铬的地球化学

在表生带强烈氧化条件下(碱性介质)，Cr^{3+} 氧化成 6 价形式的铬酸根离子，使不活动的铬离子变为易溶的络阴离子发生迁移。遇极化性很强的离子(如 Cu、Pb 等)，则形成难溶的铬酸盐矿物。其中，铬酸铅 ($PbCrO_4$) 由于呈鲜明的橙红色而惹人注意。此外，CrO_4^{2-} 也可加入到钼酸铅矿物里。当缺少相当数量的可溶性铅离子时，铬酸络阴离子随水转入土壤孔隙溶液中，经蒸发聚集在浓缩物里。 在这种情况下许多铬酸根阴离子可能

被硫酸根离子所替代,或者形成复盐。此外,铬酸根阴离子还可以被高岭土吸附形成铬绿高岭石。在表生带强氧化的条件下,连极为稳定的铬铁矿都可发生分解,其中的 $Cr^{3+} \longrightarrow Cr^{6+}$ 形成 $[CrO_4]^{2-}$,从铬铁矿中迁出,有时在铬铁矿表面形成一层很薄的绿色或紫色的铬绿泥石。

在有机质丰富的介质中,由于腐殖酸作用,铬亦可以从含铬的硅酸盐矿物中被溶解出来,经胶体搬运并由离子吸附而富集在细粒的粘土里。土壤中铬的平均含量为 200ppm(维诺格拉多夫,1962)。据 H. E. 霍克斯(1962)报道,土壤中铬含量变化为 5—1000 ppm,其含量与形成土壤的基岩中铬的含量有对应关系。在蛇纹岩上部的土壤中或铬铁矿区的土壤中铬的含量较高。乌拉尔蛇纹岩的土壤中铬的含量高达 1%。铬在土壤中的性状与 Eh 值、pH 值、有机质和细菌的氧化还原作用有密切的关系。土壤中的铬主要以可溶性的 Cr^{6+} 状态存在。有机酸可以携带铬在孔隙溶液中运移,造成土壤剖面不同层之间铬的含量有较大的变化。土壤中铬的含量对生物有很大影响。可溶性的铬对豆科植物根瘤有益,过量则引起植物的枯萎病,还可使土壤贫瘠。

海水中铬的含量一般不超过 0.00002ppm(维诺格拉多夫,1962),而 Д. 戈德别尔格(1963)认为海水中铬含量为 0.00005 ppm。我国南部海域的铬含量经测定为 1.59ppb(查伍等,1968),Cr:Al = 1:300,大大超过岩石圈上部的比值。海水中的铬主要沉集于海底淤泥中,在还原条件下 Cr^{6+} 转化为 Cr^{3+} 离子。铬在陆源泥中的含量为 500ppm Cr_2O_3,深海红粘土中铬的平均含量为 120ppm,而 K. H. 魏德波尔发表的数据则低得多。铬在现代浅海沉积物中为 100ppm,在深海沉积物中仅 78ppm。

淡水中铬的含量在 0.5—40ppb 之间(吉尔和旦逊,1957)。喀尔卡等(1968)发表的河水中铬的平均含量为 0.71—3.08ppb。沉积盆地地下水中铬的含量小于 10—34ppb(毕令斯等,1969)。一般碱性水中铬的含量偏高。

各类沉积岩中,页岩平均含铬为90ppm,页岩加粘土为 100ppm,砂岩为 35ppm,碳酸盐为 11ppm。在黑色页岩中铬产生明显富集,K. B. 克劳斯科夫(1955)的资料为 10—500 ppm,K. B. 戴维森(1961)的数据是 90—2000ppm。我国南方下寒武统牛蹄塘组黑色页岩中铬的含量高达 325ppm,铬和镍、钼、钒、硒、碲、铂、银等形成多元素建造(范德廉,1973)。黑色页岩的高铬含量与有机质的富集作用和还原的介质条件有关。沉积物中的有机质在成岩过程中分解出 CO_2、NH_3 和有机酸,可将铬从沉积物中溶滤出来,在还原条件下 Cr^{6+} 变为 Cr^{3+} 产生沉淀。因此各类沉积岩中铬的含量与其当时所处的古地理环境有十分密切的关系(范璞,1973)。

铬在各类沉积矿床中的含量有较大的差别。由于高氧化条件对铬的沉淀是不利的,因此在氧化物矿石里一般贫铬(例如,褐铁矿和软锰矿中铬的含量很低)。据 J. L. 梅罗(1962)的资料,太平洋铁锰结核中含铬 10ppm,瑞典中部的铁矿石中铬的含量低于岩石圈中铬的平均值(格仑氏,1948),这可能是在氧化条件下 Cr 呈 6 价态,易溶而流失。此外,菱铁矿、沼铁矿和沉积变质铁矿中铬的含量也很低,说明这些沉积矿床的形成与辉长岩、超基性岩无关。铬在磷块岩中的含量比沉积铁矿高得多。我国寒武系底部磷块岩中 Cr 的含量为 300ppm,K. B. 克劳斯科夫(1955)的资料是 30—40ppm(Cr 被磷灰石吸附)。铝土矿中铬有异常含量,一种三水铝土矿含铬高达 1000ppm,这可能是由于 Cr^{3+} 与 Al^{3+} 的晶体化学性质相似或 Cr^{3+} 被 Al_2O_3 胶体吸附一同沉淀的原因。顺便指出,在石油和煤中

有时出现铬的高含量，例如天然石油中(美国) Cr 高达 3000ppm (艾里克逊等，1954);褐煤(法国)中 Cr 含量最高达 400ppm (罗斯勒等，1972)

铬在原始人体中的含量为 0.6ppm，现代人体中铬的含量为 0.09ppm (H. A. 施罗德，1973)。铬是人体中所必需的痕量元素之一，它与 β-球蛋白络合，为球蛋白的正常新陈代谢所不可缺少，它还能协助胰岛素进行糖和脂肪的代谢作用，它也是维持正常的胆固醇代谢所必需的元素。因此，缺铬往往引起动脉粥样硬化(如死于冠心病者的主动脉中检查不出铬)。这种病在原始人中是很罕见的，这可能与原始人体中铬的丰度高有关。以上所述是对 (Cr^{3+}) 3 价铬而言。6 价的铬具有毒性，损伤肝、肾等重要器官，干扰重要的酶系统。低浓度的铬酸盐存在于水生生物中，它会通过食物链引起大范围的毒性影响。铬对人类的毒害作用类似于砷，其毒性随它的价态、浓度、温度、pH 值和被作用者的不同而变化。还有人认为 6 价铬对人的消化道和皮肤有刺激性的腐蚀作用。因此，近年来国内外对生活用水中的铬含量已提出了严格的要求(如我国、世界卫生组织、日本和美国均在水质标准中规定 6 价铬的含量不得超过 0.05ppm)。顺便指出，也有人提出了 3 价铬是蛋白质的凝固剂，其毒性比 6 价铬化合物更大，但目前尚未获得公认。

四、变质岩中铬的分布

各种变质岩中铬的平均含量如表 2-23。从中可见，正变质岩中铬的含量明显高于副变质岩。正变质岩含铬一般大于玄武岩中铬的平均含量 170ppm (普林斯，1967)，但低于洋中脊和海底玄武岩 (一般 300ppm±)。许多资料表明，榴辉岩中铬的高含量与 MgO/ΣFe 增高相对应。不同地区麻粒岩中铬的含量差异很大，例如苏格兰西北高原的麻粒岩相中铬仅 92ppm，角闪岩相<50ppm (伯恩斯，1972)。另外，乌克兰地盾不同变质相中铬的含量由绿片岩相、角闪岩相到麻粒岩相则是逐渐降低的。有关变质作用中铬的地球化学行为尚待进一步探讨。就目前所知，在接触变质作用中铬的活动范围很局限，例如在粗玄岩岩脉和板岩的接触带中，仅在 5 毫米宽的脉壁角岩中才能发现铬含量略有增加，5 毫米

表 2-23 各种变质岩中铬的平均含量 (ppm)

副变质岩类				正变质岩类			
岩相	岩 性	Cr	资料来源	岩相	岩 性	Cr	资料来源
绿片岩相	泥质岩、粉砂岩(13)	148	玛克利基娜，1969	绿片岩相	绿岩(7)	91	里德，1971
	千枚岩、片岩(74)	144	朗卡，1967		绿片岩(3)	370	泰勒，1955
	蓝片岩相(16)	97	白木，1966		蓝闪石片岩(6)	120	科尔曼，1972
角闪岩相	角闪岩相(20)	66	白木，1966	角闪岩相	角闪岩(7)	201	恩吉尔，1972
	片麻岩(25)	47	亨利克，1966	麻粒岩相	辉石麻粒岩(2)	296	塔尼等，1972
麻粒岩相	角闪石石榴石麻粒岩 (278)	71	萨依罗弗，1971	榴辉岩相	榴辉岩(6)	900	库希诺等，1968
	石榴石黑云母片麻岩(14)	92	伯恩斯，1972		玄武岩中榴辉岩(16)	1660	库罗，1969
	麻粒岩(62)	314	德鲁利，1973		变质岩中榴辉岩(79)	369	里奇特，1973

注：括号中为样品数。

之外的岩石中铬含量无明显变化(涂里干等，1960)。

第四节 锰

锰是元素周期表第四周期第七副族的元素，原子序数 25，它只有一个稳定同位素 Mn^{55}。

一、锰的地球化学特征

锰的主要地球化学参数如表 2-24。

表 2-24 锰的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Mn	25	54.94	7.39	7.20	1244	2097	$3d^54s^2$	2.5(7+) 1.4(2+)	950
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK值
2+,4+,3+,(5+),(6+),(7+)	1.366	1.17	0.80 (2+) 0.62 (4+)	7.432	$MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+}$, 1.491			2.5 (2+) 6.45(4+)	2.00 (2+) 9.10 (4+)

锰的电子构型是 $3d^54s^2$，最外二个电子层都可为价电子，因此锰是变价元素，在化合物里可呈 2+，3+，4+，6+，7+ 价。价态的改变可引起离子性质的变化(诸如半径、电负性、离子电位等)，导致其化学性质的规律变化。锰离子随电价增高而离子半径逐渐变小，离子电位和电负性相应增高，引起离子的非金属性增强。表现在锰的氧化物性质上，也由碱性(低价态)向酸性(高价态)变化：

价态	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	Mn^{6+}	Mn^{7+}
氧化物	MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
性质	碱性	两性	弱酸性	酸性	酸性

多数 2 价锰盐(如卤化物、硝酸盐、硫酸盐等)在酸性介质中易溶，介质氧化电位增高或遇强氧化剂，低价锰的化合物则被氧化成高价锰而发生沉淀(MnO_2 不溶于水)。因此，锰价态的改变直接影响它的运移和沉淀。

不同价态的锰离子形成络阴离子的能力也不同。在离子电位与络阴离子稳定关系图上，Mn^{2+} 落在强基性的阳离子区间，而 Mn^{4+} 则落在能形成复杂络阴离子区间。

按地球化学分类它是强烈的亲氧元素。MnO 形成的自由能为 $-\Delta F^0 91.3$，远大于 MnS 形成的自由能 $-\Delta F^0 45.52$，说明锰亲氧性大于亲硫性。

不同价态锰的离子半径和表 2-25 中元素的离子半径十分接近，因此，它们之间可以类质同像。其中 Mn^{2+} 同 Fe^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+} 等价类质同象最为广泛。

在碳酸盐矿物中，由于 Mn^{2+}、Fe^{2+}、Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 类质同像替代，引起矿物晶胞参数、

表 2-25　和锰离子半径相近的元素

离　子	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Y^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
半径(Å)	0.91	0.86	0.80	0.83	1.08	0.98	0.73	0.73	0.61	0.70

面网间距和折光率随矿物化学成分呈线性变化(戈尔德施密特等，1957；里普曼，1973)。湖南棠甘山硫锰矿-碳酸锰矿床的矿物研究也得出类似的结论(季金发，杨悌君，1979)。例如菱锰矿-方解石系列的类质同像使方解石晶格中产生以锰为主,其次是镁、铁等2价阳离子对钙离子的置换。由于Ca^{2+}半径大于Mn^{2+}、Mg^{2+}和Fe^{2+}的半径,因而随着Mn^{2+}等离子进入量的增加,引起面网间距不断减小和矿物折光率降低。而在白云石-镁锰白云石系列中,以白云石晶格结构为基础,产生以锰为主,其次是铁等2价离子对镁-氧八面体中的2价镁离子进行替代。由于Mn^{2+}、Fe^{2+}半径大于Mg^{2+}，因此当Mn^{2+}、Fe^{2+}含量增加时,面网间距和折光率也相应增大。

Mn^{2+}与Y^{3+}在石榴石晶格中可以类质同象替代,形成钇锰铝榴石。它们的替代方程式为:



$$Y^{3+} + Al^{3+} \longrightarrow Mn^{2+} + Si^{4+}.$$

由于Y^{3+}离子半径大于Mn^{2+}的离子半径,也引起石榴石晶格的变化。据 H. S. 约德报道人工合成含钇锰铝榴石,具有比纯锰铝榴石更大的晶体格架。

由于锰具有强烈的亲氧性,所以在自然界中主要形成氧化物和含氧酸盐的矿物(表2-26)。其中锰的氧化物、氢氧化物和碳酸盐类的矿物主要在沉积作用的环境中形成，而硅酸盐类锰矿物主要在变质岩或基性的火成岩中生成。

表 2-26　锰 的 主 要 矿 物

氧化物和氢氧化物的矿物	碳酸盐类	硅　酸　盐　类
软锰矿*、隐钾锰矿*、硬锰矿*、钠水锰矿、钡镁锰矿、羟锰矿、水锰矿*、方铁锰矿、褐锰矿、铅硬锰矿、黑锰矿、黑镁铁锰矿、磁锰铁矿等	菱锰矿*	水锰辉石、蜡硅锰矿、蔷薇辉石、锰铝榴石、锰橄榄石、含锰辉石、锰闪石、锰云母等

* 为主要工业矿物。

锰的宇宙丰度为69(标准：$Si=10^4$),它的宇宙丰度的对数 $\log Mn = 7.14$ (H. 修斯；C. W. 阿伦，1973)。太阳气圈中锰的丰度 2.509×10^3 (单位 $Si = 10^6$)(阿列尔，1963)。锰在陨石中的含量以石陨石丰度最高。据 A. П. 维诺格拉多夫(1975)报道：球粒陨石(94)的丰度为2500ppm，玄武质非球粒陨石中锰的丰度为2200ppm，而铁陨石中锰的丰度仅为300ppm。石陨石和铁陨石锰的丰度之比,一般为9:1。锰在月海玄武岩中的含量为2000—3000ppm大致与石陨石相当。锰在地球及各层圈中的丰度(黎彤，1976)：

地壳	上地幔	下地幔	地核	地球
1300	1600	1500	360	1200

这里可以看到,锰在地球各层圈中的分布与铁不同,在地核中丰度很低，而多富集在地幔岩中,其次是地壳中。

在地壳不同类型岩石圈中,锰的丰度也不同。其丰度值由大陆型地壳向大洋型地壳有逐渐增加的趋势：大陆地壳中MnO为1400ppm，过渡型地壳中为1600ppm，大洋型地壳中为1800ppm(罗诺夫,1969)。

二、内生作用中锰的地球化学

锰在各类岩浆岩中以基性岩含量最高，且向酸性岩逐渐降低（表 2-27）。在内生作用中锰和铁密切伴生。在各类岩浆岩中 Fe/Mn 比值分别为超基性岩的 60.6，基性岩的 42.8，中性岩的 48.7，酸性岩的 46.4。除超基性岩 Fe/Mn 比值稍高外，其余没有多大变化。反映了在各类岩浆岩中 Fe 与 Mn 同步消长关系。

表 2-27 各类岩浆岩中锰的平均含量（ppm）

超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩	碱性岩	资料来源
1500	2000	1200	600		维诺格拉多夫，1962
1200	1500	850	540(富Ca) 390(贫Ca)		涂里干、魏德波尔，1961
2500	2100	1500	800	1600	黎彤等，1962

锰在海洋玄武岩、岛弧玄武岩以及大陆玄武岩中的含量没有多大差别，Mn/TFe 比值也十分稳定（表 2-28）。从所列数据来看，碱质组分高的火山岩锰的含量有增高的趋势（例如安山岩中 MnO 的含量是 1200—1500ppm，而响岩中 MnO 的含量到 1900ppm）。同时 Mn/TFe 比值增大。对应的侵入岩中锰的含量十分接近。据罗科尔(1954)资料，辉长岩中 MnO 为 1800ppm，闪长岩为 1800ppm，二长岩为 1300ppm，碱性正长岩为 1100ppm。另据发里格(1971)报道，在斜长岩中 MnO 仅为 100—300ppm。

表 2-28 某些火山岩类锰和铁的含量及 Mn/TFe 比值

岩性	MnO*	FeO(%)	Fe_2O_3(%)	Mn/TFe	样品数	资料来源
深海玄武岩	1703	7.44	1.94	0.018	163	魏德波尔，1975
岛弧玄武岩	1750	8.45	2.84	0.016	1083	魏德波尔，1975
大陆玄武岩	1700	7.90	2.80	0.016	946	马逊，1967
碱性橄榄玄武岩	1900	4.20	7.90	0.016	116	魏德波尔，1975
霞石玄武岩	1600	6.61	4.28	0.015	8	罗科尔，1954
橄榄石霞长岩	2200	7.69	4.87	0.018	21	罗科尔，1954
安山岩	1500	5.49	3.48	0.017	49	泰勒，1969
低K安山岩	1291	4.09	3.56	0.018		泰勒，1969
高K安山岩	1677	3.15	2.20	0.033		泰勒，1969
低 Si 安山岩	1703	6.18(Σ)	—	0.021		泰勒，1969
粗安岩	1200	3.98	3.83	0.016	42	罗科尔，1954
粗面岩	1400	2.02	2.54	0.032	24	罗科尔，1954
响岩	1900	1.85	2.26	0.049	47	罗科尔，1954

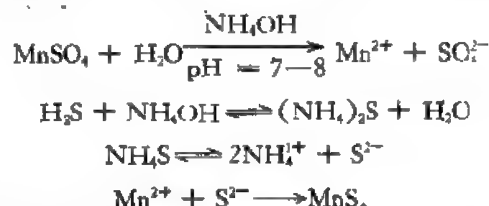
* 单位：ppm.

岩浆阶段锰的浓度一般不足以形成独立矿物，仅在特别富含锰时才形成硅酸盐矿物。例如，正硅酸盐矿物有锰橄榄石 $MnSiO_4$ 及铁锰橄榄石[Mn·Fe]$_2$，SiO_4；偏硅酸盐矿物有蔷薇辉石 [Mn·Fe·Ca][SiO_3] 及锰辉石 [Mn·Fe] [SiO_3]；以及复杂的锰硅酸盐-锰云母等。总的说来，Mn^{2+} 主要类质同像替代 Fe^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+} 进入造岩矿物中。锰在各类造岩矿物中的分布，一般有以下特点：1)浅色硅酸盐矿物含锰低；2)具有氢氧根的层状硅酸盐矿物含锰最高；3)同类矿物碱质成分高的含锰高；4)同种矿物伟晶期和气成-热液期

比岩浆期的含锰高。

Mn^{2+} 与 Mg^{2+} 离子半径之差大于 Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 离子半径之差，因此 Mn^{2+} 与 Mg^{2+} 之间的类质同像不如 Mn^{2+}、Fe^{2+} 之间完全，故含镁高的矿物锰的含量比含铁高的矿物低。例如，在橄榄石中 Mn^{2+} 与 Mg^{2+} 的含量呈反消长关系(西姆金和史密斯，1970)，再如铁铝榴石含 3% 的 MnO，镁铝榴石中仅含 0.6% 的 MnO。而在辉石中 Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 的含量呈正消长关系(哈维，1966)。

在岩浆结晶分异过程中，MnO 明显地聚集于伟晶期和气成-热液期的残余热液里。由于 Mn^{2+} 与钙、镁硅酸盐结合较 Fe^{2+} 困难，导致 Mn^{2+}、Fe^{2+} 发生分离。因此，伟晶岩中 MnO/FeO 比值明显增高。例如花岗岩 MnO/FeO 比值为 1:55，而在花岗伟晶岩中 MnO/FeO 的比值增加到 1:1。由于Mn的相对集中，在伟晶期和气成-热液期常形成许多富锰的氧化物、磷酸盐和硅酸盐矿物。例如，产在花岗伟晶岩中的红钛锰矿($MnTiO_3$)含 MnO 30% 以上(萨蒙斯基等，1972)，钛铁矿中 MnO 也高达 17%（莱曼等，1973）以及锰铝榴石含 MnO 24.77%。气成-热液期锰铌钽铁矿中含 MnO 16% 以上，在热液期锰进一步富集可形成菱锰矿。随着温度降低，热液中硫的逸度增大，Mn^{2+} 则显示与硫的亲合力。因此，在热液硫化物矿物中往往伴有锰的高含量。据 A. 莱文森报道：闪锌矿最高含锰量达 5.4%（$Mn^{2+}\longrightarrow Zn^{2+}$ 进入闪锌矿的晶格），黄铜矿最高含锰量 2%，黄铁矿最高含锰量 1%，磁黄铁矿 0.3%，毒砂 0.3%。在适宜的地质条件下，可形成热液交代型的硫锰矿及褐硫锰矿等。模拟实验研究了硫锰矿形成的机制。将锰盐（$MnSO_4$）溶解于呈酸性的水溶液里，再加入 NH_4OH，调节 pH = 7—8 使溶液呈中-弱碱性，通入硫化氢气体，便产生肉红色的MnS沉淀。或者将 $MnSO_4$ 溶于蒸馏水，直接加入硫化氨（pH = 7—8）亦可产生 MnS 沉淀。其反应式如下：



$$MnSO_4 + H_2O \xrightarrow[pH=7-8]{NH_4OH} Mn^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$H_2S + NH_4OH \rightleftharpoons (NH_4)_2S + H_2O$$

$$NH_4S \rightleftharpoons 2NH_4^{+} + S^{2-}$$

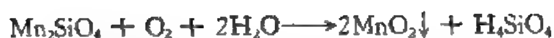
$$Mn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow MnS.$$

这里不难看出支配硫锰矿沉淀富集的因素有：1）溶液中 Mn^{2+}、S^{2-} 离子浓度乘积的大小。当其浓度积超过硫化锰的容度积 1.4×10^{-15} 时便产生硫锰矿的沉淀。Mn^{2+} 与 S^{2-} 离子的浓度积越大，对形成工业硫锰矿床愈有利。2）有机质成分的多少。如果地层中有机质成分高，不仅提供丰富的 S 和 NH_4，而且有利于造成还原的环境。3）中性-碱性的介质条件和还原的环境。因此，富锰和有机质的碳酸盐以及黑色页岩地层有利于热液交代型硫锰矿的形成。

三、表生作用中锰的地球化学

表生作用中锰的地球化学，在某种意义上说取决于价态的改变。低价锰（Mn^{2+}）可形成易溶而稳定的化合物转入溶液，高价锰（Mn^{4+}）则分解从溶液中沉淀出来。

在火成岩和变质岩中锰主要呈 2 价态，经风化作用，含锰矿物被水解，Mn^{2+} 从中释放出来，同时被氧化形成锰的高价氧化物。其反应式为：



$$Mn_2SiO_4 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2MnO_2\downarrow + H_4SiO_4$$



$$2MnCo_3 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2MnO_2\downarrow + 2H_2Co_3。$$

MnO_2 往往呈黑色皮壳或被膜固着于岩石表面或充填于裂隙中。有时这些黑色被膜能吸附从风化岩石中淋滤出来的 Cu、Zn、Co、Ni 等阳离子，因此，在某种程度上反映了原岩中这些元素的背景含量。这样就可以借助于 Fe-Mn 黑色被膜的分析，寻找 Cu、Zn、Co、Ni 的异常而应用于地球化学找矿。

当富含锰的岩石（如锰石榴石结晶片岩、含锰碳酸盐或超基性岩）遭受风化时，由于碱金属和碱土金属、二氧化硅等组分大量带出，MnO_2 残留原地，相对富集形成残积型的锰矿。

当酸性的水溶液作用于岩石时，锰可形成易溶的盐类转入各种水体中。锰在淡水溶液中的存在形式主要有以下几种：1）碳酸盐或重碳酸盐的形式（维尔纳茨基，1936；达林，1915 等）。当水溶液中重碳酸盐浓度大于 100 毫克/升时，$Mn(HCO_3)_2$ 占全部可溶性锰的 10%；2）硫酸盐的形式。当水中硫酸盐的浓度大于 50 毫克/升时，$MnSO_4$ 占全部可溶性锰的 10% 或更多（亥姆，1963）；3）胶体溶液，有机质起着胶体稳定剂的作用（别捷赫琴，1946；金兹堡，1947；斯特拉霍夫，1954 等）。表生带存在有利于形成高分散状态的物质条件，水中 MnO_2 沉淀微粒也是锰胶体形成的有利因素；4）微粒碎屑悬浮物和有机络合物的形式。一般在天然水体中高的氧化还原电位是锰碳酸盐不稳定的因素。此外，水流途中与钙离子作用使 pH 值升高，导致锰碳酸盐或重碳酸盐的分解，限制了 Mn 以碳酸盐、重碳酸盐、硫酸盐搬运的广泛性。因此，一般认为锰在水中的主要迁移形式是胶体溶液，加之有机质的护胶作用能使锰长距离搬运。有机质的护胶作用已被许多实验所证实。早在 1923 年塞恩和达勒就观察到，在含葡萄糖、半乳糖、左旋糖和其它一系列的有机质溶液中，锰的氢氧化物不被碱所沉淀，实际上锰的氢氧化物和胶体发生了胶溶作用。

虽然河水中锰的平均含量只有 0.1 ppm，但被河流带到海盆中锰的含量是相当可观的。例如，每年被河流带到黑海和亚速海的锰大约有 210,000 吨（萨帕尼柯夫，1969）。当锰的胶体溶液进入海水遇电解质则发生锰的沉淀，形成浅海相的铁、锰矿床。

海水中锰的含量为 0.002ppm（戈尔德别尔格，1963），Mn 在海水中主要成离子化合物的形式存在。当海水中氯化物的浓度接近 19000 毫克/升时，锰氯络合物（$MnCl^{1+}$）接近全部可溶锰的 50%（克瑞拉尔和巴桑斯，1974）。此外海水中还有锰的碳酸盐、重碳酸盐、硫酸盐以及有机络合物和含锰碎屑悬浮物。

锰的沉淀（以离子化合物形式存在的锰）主要取决于本身的浓度以及介质的 pH 值、Eh值和 f_{S_2} 逸度的变化。图 2-14 是标准温度条件下（25℃）简化了的锰沉淀的 pH-Eh 图解。

从图中看到：1）pH 在 7 以下的酸性介质中 Mn 以离子化合物的形式溶解于水溶液中，pH 大于 8 的碱性介质可形成锰矿物的沉淀；2）Eh 值为负时形成 2 价锰的矿物，Eh 值为正值时形成 3 价、4 价锰的矿物；3）pH在 8—10 之间，Eh 在 −60—−40 毫伏之间存在硫锰矿的一个小的稳定区。图 2-14 虽未考虑到其它反应物加入体系之后对稳定区 pH-Eh 值范围的影响，但是，却比较直观地、定性地反映了各矿物稳定的区间。

在沉积作用过程中 Fe 和 Mn 的分离受 Eh、pH 值控制。锰与氧的亲合力低于铁与氧的亲合力，因此，在铁、锰氧化物 Eh-pH 稳定图上，Mn 的 2 价氧化物比铁的 2 价氧

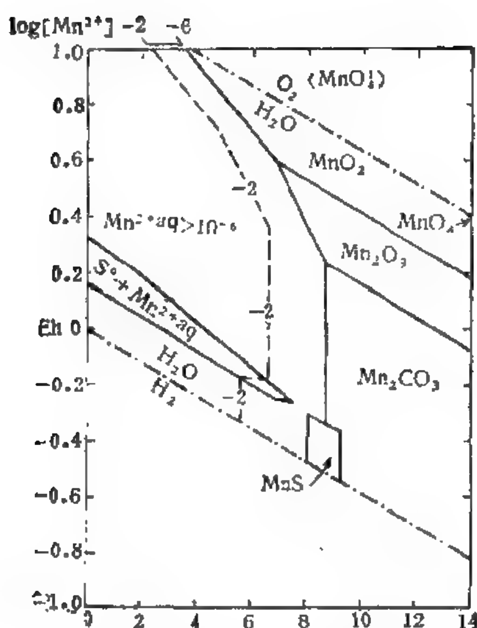


图 2-14 锰沉淀的 pH-Eh 图解
(葛瑞尔，1960)

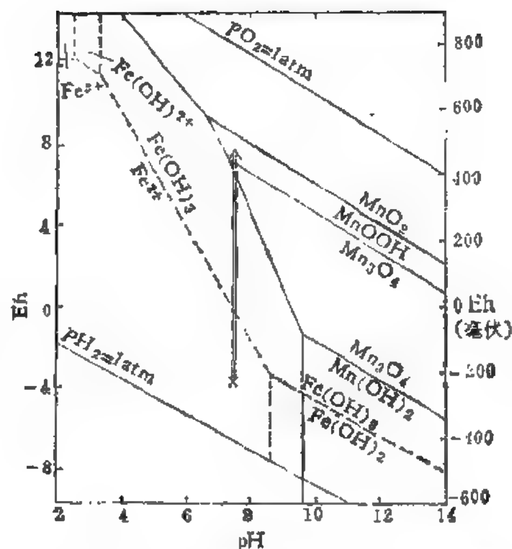


图 2-15 铁和锰氧化物的 Eh pH 稳定范围
$a_{Mn}=10^{-4}M$, $a_{Fe}=10^{-4}M$, $P_{CO_2}=0$, $P_总=1$ 大气压，
$T=25$℃ (据斯恩，1968)

化物稳定区域大(图 2-15)，即使存在其它阴离子(如 HCO_3^{-}、SO_4^{2-})时，可溶性锰的稳定区域也比可溶性铁的稳定区域大(图 2-16)。因此，在沉淀的过程中即发生 Fe、Mn 的分离。

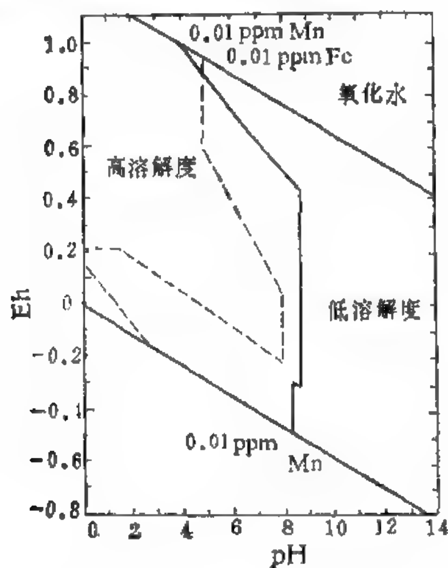


图 2-16 H_2O-Mn-Fe-CO_2 S 系统中，当 25℃ 及一个大气压时铁与锰的溶解度比较(据亥姆，1972)
作为HCO_3^{-}的CO_2总量的活度 2000 毫克/升，SO_4总量的活度 2000 毫克/升

此外，2 价锰的硫化物，在含有腐殖质水所产生的 CO_2 的作用下，形成可溶性锰的重碳酸盐，更加大了锰在溶液中的稳定性，这样就导致在富硫和缺氧的环境中(边缘海、地下水、某些湖湖环境)铁锰的分离。铁的沉淀早于锰，在空间上铁多沉积在浅海而锰多在较深的海域沉淀。此时，生物作用也会有选择性地促使锰氧化，使锰从溶液中沉淀，例如 Metallognium kusnerouia 和 Caulococcus 对锰的作用(鲍费勒和盖贝等，1965)造成铁、锰分离。由此可见，铁锰的沉积状况反映了海水的 pH、Eh 值等物理化学条件的变化。因此根据岩层中的 Mn/Fe 比值和沉积相并结合地质条件能够反演成岩成矿的地球化学过程。例如一般情况下海相页岩的 Mn/Fe 比值比淡水相页岩高得多，可以据此作为识别海、陆相地层的地球化学标志。

近年来，大量的锰铁结核的研究资料告诉我们，不同的沉积地球化学环境所形成的锰

表 2-29　世界某些地区淡水和海水中铁锰结核的化学成分（ppm）

采样地点＼元素含量	无机炭	有机炭	Ca	Ba	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe%	Ga	K	La	Mg	Mn%	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Se	Sm	Sr	U	V	Zn
密执安湖	4000	8300	13400	9600	3	145	134	25	32	19.8	1	1500	35	2800	8.9	33	400	358	4000	70	2	0.6	9	162	0.9	—	405
英吉利湖				8000—80000	—	—	40	32	10	22.5	13	17000	30	—	7.2	5	600	25	3600	500	—	—	—	62	—	80	1000
法因湖	32000		55000	3100	—	—	120	—	17	3.9	—	10300	—	18400	30.2	55	—	77	3600	42	—	—	—	770	—	—	60
波罗的海	2000	25000	13000	2500	10		160	10	48	22.5	20	7600	—	5700	13.9	130	3500	750	7000	38	—	—	—	—	10	150	80
太平洋			19000	1800			3500	10	5300	14.0	10	8000	160	17000	24.2	520	26000	9900		900		10				540	470
大西洋			27000	1700	—	—	5100	20	2000	17.5		7000	—	17000	16.3	350	23000	4200	—	1200	—	20	—	900	—	550	—
大洋平均值	1700	1000	15600	2500	10	1460	3500	10	4300	20.5	10	6800	175	13800	23.0	380	20700	5800	1900	1000	30	11	55	850	6—10	440	400—4000

注：资料来源：密执安湖（罗斯曼，1977）；英吉利湖（乔赫姆等，1965）；法因湖（卡沃特等，1970）；太平洋平均值（J. L. 梅罗，1962）；波罗的海、大西洋，大洋平均值（曼海姆，1965）

铁结核，其元素组合和相关元素间的比值都有明显的变化。总的看来，淡水锰铁结核中 Mn/Fe 比值低于海洋锰铁结核的 Mn/Fe 比值。同时，微量元素的含量也低得多(表 2-29)，其中尤以过渡元素最明显。例如海洋锰铁结核中，钴、铜和镍的含量比淡水锰铁结核高 20—200 倍。此外，稀土元素和钠在海洋锰铁结核中也明显偏高，相反Ba 在淡水锰铁结核中的含量却高于深海锰铁结核，而且与锰呈明显的线性相关。

表 2-30 几个淡水和海区锰铁结核的元素比值

(据卡伦德和鲍塞尔，1976)

地　区	Fe/Mn	Cu/Mn	Co/Mn	Ni/Mn	Zn/Mn	Pb/Mn
北密执安区	1.5	6.9	26	120	107	—
格林贝	2.1	3.2	13	34	35	—
安大略湖	1.0	4.4	15	33	22	110
奥奈达湖(纽约州)	1.6	5.6	5	3	10	—
香普兰湖(纽约州)	5.5	11.1	42	—	44	—
乔治湖(纽约州)	9.3	36.4	55	194	328	—
大湖(加拿大东南)	0.5	0.4	6	9	50	—
英吉利湖	3.1	1.4	6	4	139	71
苏维迪苏湖	7.6	8.5	17	8	11	6
湖因湖(苏格兰)	0.13	0.6	4	3	2	1
什普哈伯湖(加拿大东南)	0.6	0.3	8	4	18	1
波罗的海	1.9	3.5	12	54	6	3
大洋平均值	0.9	187	152	252	87	43

淡水锰铁结核和海洋中的锰铁结核中元素对的比值也有明显的区别(表 2-30)。其中 Cu/Mn，Co/Mn，Ni/Mn 在海生锰铁结核中明显偏高，一般高出淡水锰铁结核的 10 到近 100 倍。此外，在淡水锰铁结核中，上述元素对比值变化的范围也比较大。

同一水体的锰铁结核之间，元素的共生关系是十分相近的。许多化学分析和电子显微镜的研究资料，Mn 与 Ni、Cu、Mg、Ba、Zn、K 共生，而 Fe 与 Co、Ti、Ca、Si 共生（克罗南，1967；巴恩斯，1966)。据锰铁结核中硬锰矿和针铁矿中几个微区的电子探针定量分析资料，在硬锰矿中 Mn-Ba，在针铁矿中 Fe 与 Si、P 之间有明显的正比关系(罗斯门等，1972)。

不同海域形成的锰铁结核其化学成分也是不同的(表 2-31)。其中海山型的含钴高，

表 2-31 各类沉积环境的锰铁结核及皮壳中某些元素的平均含量(%)

(据克罗兰，1977 和盛谷智，1978)

成分＼环境类型	洋底海山	海　台	活动海岭	休 海 岭	大陆边缘地带	边缘海山及岸坡	深 海 底
Mn	14.62	17.17	15.51	19.74	38.69	16.65	16.78
Fe	15.81	11.81	19.15	20.08	1.34	19.32	17.27
Ni	0.351	0.641	0.306	0.336	1.121	0.296	0.540
Co	1.15	0.347	0.400	0.570	0.011	0.419	0.256
Cu	0.058	0.087	0.081	0.052	0.082	0.078	0.370
Mn/Fe	0.92	1.53	0.80	0.98	28.8	0.81	0.97
海的深度	1872	945	2870	1678	3547	1694	4460

大陆边缘型 Mn/Fe 比值高，深海底型的Cu、Ni 高，海台的 Ni 高。海底型锰铁结核化学成分区域性的变化，是与结核本身沉积的速度、物质来源(陆源物质还是火山物质)、底流、氧化电位、有机酸作用及成岩分离等因素有密切的关系。派珀和韦利恩森(1977)从矿物组成、沉积速度以及生物学方面的生产率几个方面，对太平洋锰铁结核的化学成分进行了研究，他指出，含 Ni、Cu 高和 Mn/Fe 值高的区域，位于与生产高等生物的赤道带相邻接的南北低沉积速度的部位，而含 Ni、Co、Mn/Fe比值低的区域，位于产生低等生物的北太平洋及南太平洋的中心地带。必须着重指出，物质来源是影响锰铁结核化学成分的重要因素。不少研究者认为，化学组分十分复杂的锰铁结核其物质来自火山喷发物。在锰结核中业已发现熔岩、玄武岩、凝灰岩的岩屑，这也许是与淡水锰结核化学成分差异的根本原因。

海水中锰的地球化学循环可以概括为图 2-17。

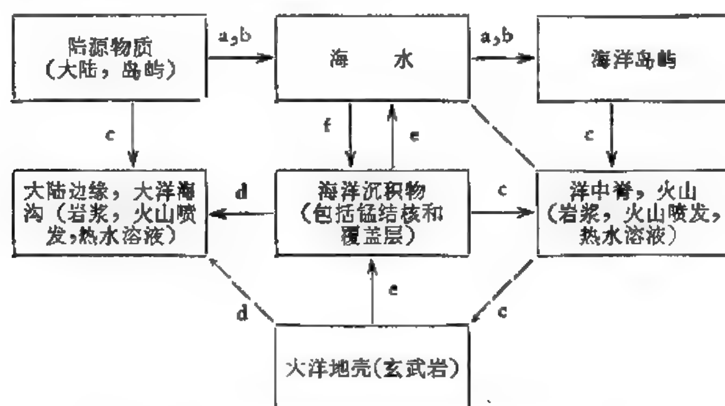


图 2-17　海洋中锰的地球化学循环(据埃利奇，1975)

a——径流；　b——风力搬运；　c——火山作用；　d——板块构造，海低扩张；　e——成岩作用(聚缩，扩散，离子交换)；　f——"沉淀"沉降(吸附，氧化)。其中 a、c 及 f 在生物作用影响下进行

生物作用对锰的迁移、富集沉淀起着重要的作用(维尔纳茨基，1936；克拉乌什可夫，1957 等)。自然界的有机质可促进锰络合物的稳定性，以致于在碱性介质中都不沉淀。除此以外，自然界中还存在特殊的锰细菌，其中含有 70% 的锰。因此，细菌的繁殖本身就是锰的积聚过程。此外，细菌的分泌物可以加速锰的氧化过程，锰还像铁一样能促进矽藻的生长，矽藻中也吸收了锰。我国震旦系下统的沉积碳酸盐锰矿中发现的藻类化石中含有金属卟啉化合物及色素，这表明藻类化石和有机质对碳酸锰矿的形成起着重要作用。有些腕足类的动物也能富集锰，在这种动物体中锰富集在钙质的介壳中，以 MnO 计，比一般海水中锰的含量 (0.002ppm) 高 10 万倍。

锰是植物生长必不可少的元素，特别是豆科植物，锰能刺激其根部生长固氮根瘤；还可以提高农作物的抗旱、抗盐性。许多水生植物都能积聚锰。如果锰过多则植物会得萎黄病。锰也是人体的微迹元素之一，它是酵素的活动者，而且对骨骼的发育生长都十分重要。此外，还促进脂质和糖代谢，对心肌有保护作用。

四、变质作用锰的地球化学

锰在变质岩中以绿色片岩相和角闪岩相的岩石含量为最高。某些研究表明，从绿色

片岩相——绿帘石、角闪岩相中到麻粒岩相中的 Mn 含量逐渐降低。实验证明，在变质过程中锰可以活化转移。在高压釜中，当温度在 300℃，压力 300 巴，pH 4—5 或 7—8 时，经过200 小时，从片麻岩、结晶片岩中可提取出近 40%的锰。锰的氧化物和氢氧化物在变质过程中很少形成黑锰矿（Mn_3O_4），而形成较多的锰硅酸盐矿物。因为锰的高氧化合物形成的生成热较低，所以易被分解。分解出的 MnO 碱性比 Fe_2O_3 高，首先与 SiO_2 结合形成以蔷薇辉石为主的矽酸盐。如果再有氧化铝加入则形成锰铝榴石。低价锰的碳酸盐比碳酸钙容易分解，经变质作用也可形成锰的硅酸盐矿物。

第五节 铁

铁是第四周期第八副族的一个过渡元素，原子序数为 26。该副族包括三个元素组，从性质来看，铁、钴、镍非常相近，故称之为铁系元素，其余两组则称为铂族元素。在自然界中铁有四种稳定同位素，其相对组成百分比如下：

Fe^{54}	Fe^{56}	Fe^{57}	Fe^{58}
5.82%	91.66%	2.19%	0.33%

一、铁的地球化学特征

铁的地球化学参数如表 2-32。

铁、钴和镍的最外层（$4s^2$）电子数都是 2，只是次外层 $3d$ 电子数不同，分别为 6、7、8，故它们的地球化学性质十分近似，并随着原子序数而作有规则的变迁。

铁的电子构型是 $3d^64s^2$，它很容易失掉最外层的 2 个 s 电子而氧化成 2+ 价，如果再失掉一个 $3d$ 电子则成 3+ 价。在碱性溶液中强氧化剂可将铁氧化到 6+ 价形成含氧酸盐。铁的变价特征导致它在不同的氧化还原介质中显示出不同的地球化学行为和不同的存在形式。

表 2-32 铁的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Fe	26	55.85	7.1	7.86	1535	3000	$3d^64s^2$	1.7(2+) 1.8(3+)	56300
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
0,2+,3+,(6+)	1.241	1.17	0.74 (2+) 0.64 (3+)	7.87	$Fe^{3+}\longrightarrow Fe^{2+}$,0.770			2.70 (2+) 4.69 (3+)	2.12 (2+) 5.15 (3+)

具有 18 电子层的离子都容易形成络合离子，因为这类离子的静电力场皆高于 8 电子层的离子。铁原子的 M 层有 15 个电子，故易形成络合离子。金属铁与卤素元素（只有碘例外）直接作用产生无水卤化物。此外，卤素元素和铁还可形成卤铁络阴离子，与相应的碱

金属形成 $M^{1+}_{n-3}[FeX_n]$型的络合物，其中 M——碱金属的阳离子，X——卤素元素，$n=4$，5，6。三氯化铁是最重要的卤化物，熔点为 282℃，沸点为 315℃，基本上是共价化合物。在 400℃ 时它在蒸气中呈双聚体 Fe_2Cl_6 存在，在 750℃ 以上则解离成单质分子。三氯化铁易溶于水，并形成含有 2—6 个水分子的化合物，这些化合物对铁在自然界作用过程中的迁移起着重要的作用。

铁具有偶数原子序数，并以偶数的同位素为主，加之主要的稳定同位素的原子核结构为 4q 型，因而，铁是宇宙、地球、地壳中的常量元素，是克拉克值最大的元素之一。

铁具亲铁、亲硫和亲氧的三重性。亲铁性主要在地核中显示，呈 Fe-Ni 互化物产出，在地壳的强还原条件下也可呈少量的自然铁和 Fe-pt（包括pt族）互化物的形式存在。亲硫性和亲氧性因外界物理化学条件的不同而各有表现。

在还原和 O/S 比值低的介质中，铁呈 2+ 价显示亲硫性，它与硫结合可形成下列几种主要的矿物：陨硫铁（FeS)，Fe:S = 1，只存在于陨石的硫化相中；磁黄铁矿（$Fe^{2+}_{x-1}S^{2-}_x$，$x=7$、8、9、10、11、12)，Fe:S < 1，Fe^{2+} 比 S^{2-} 的原子少一个，形成缺位构造；当介质硫的逸度增大时可形成黄铁矿（Fe^{2+}—$[S-S]^{2-}$)，两个原子以共价键结合成哑铃状的对硫离子 $[S-S]^{2-}$ 与 Fe^{2+} 发生 d^2sp^3 型轨道杂化，形成 NaCl 型立方晶格。在低温条件下形成黄铁矿的异构体——白铁矿。

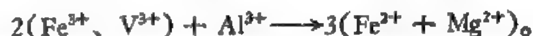
在还原而贫硫的条件下，内生作用中铁主要以阳离子的形式进入岛状、链状和带状硅酸盐晶格；在表生作用中，如果介质中富含 CO_3^{2-} 则形成铁白云石——菱铁矿系列的矿物，在富硅的介质中 Fe^{2+} 可与硅酸结合形成铁的硅酸盐矿物——鲕绿泥石。

在氧化、O/S比值高的介质中铁显示亲氧性，在强氧化的条件下形成赤铁矿，在中等氧化的条件形成磁铁矿。如果氧化还原电位发生变化，已生成的矿物可以互相转化。在还原介质中赤铁矿可还原为穆磁铁矿。在氧化介质中磁铁矿可氧化为假象赤铁矿，这说明铁的价态改变直接影响它在自然界中的存在形式。

元素之间的替代取决于它们之间地球化学参数的相似性。Fe^{2+} 呈六次配位时地球化学参数同 Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}、Mg^{2+}，其次是 Ca^{2+} 极为相似。因此，铁同这些元素可以广泛地发生类质同像。在铁镁硅酸盐矿物中，Fe^{2+} 主要呈六次配位，因而 Co^{2+}、Ni^{2+} 可以替代 Fe^{2+} 进入硅酸盐的晶格。此外，Fe^{2+} 与 Ca^{2+}、Mn^{2+} 在硅酸盐中也可相互替代。而在硫化物里，Fe^{2+} 主要同 Co^{2+}、Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 进行类质同像置换。

Fe^{3+} 同 V^{3+}、Cr^{3+}、Al^{3+}、Rh^{3+} 的地球化学参数十分相似，因此，它们之间也可以进行类质同像置换。

Fe^{3+} 与 V^{3+} 的替代主要发生在磁铁矿中。V^{3+} 取代磁铁矿分子中六次配位的 3 价铁。此外，Fe^{2+}（六次配位)和 Mg^{2+} 一起同 V^{3+} 和 Fe^{3+} 还能进行如下的置换：



$$2(Fe^{3+}、V^{3+}) + Al^{3+} \longrightarrow 3(Fe^{2+} + Mg^{2+})。$$

Fe^{3+} 与 Cr^{3+} 的类质同像主要发生在铬尖晶石晶格类型的矿物中。磁铁矿在结构上与铬尖晶石类型相似，Cr^{3+} 可以进入磁铁矿的晶格替代 Fe^{3+}。因此，在超基性岩中磁铁矿和尖晶石类的矿物是铬的载体矿物。

Fe^{3+} 与 Al^{3+} 的类质同像主要发生在碱性岩中，当 K、Na、Cs 等元素过剩而 Al 不足时，Fe^{3+} 可以替代 Al^{3+}(六次配位)甚至 Si^{4+}，而进入架状硅酸盐的硅氧四面体格架之中（如透长石（$K[Fe^{3+}Si_3O_8]$)，霓石($Na[Fe^{3+}Si_2O_6]$)，铁铯榴石($Cs[Fe^{3+}Si_2O_6]\cdot H_2O$)等)。

而在钙碱性岩浆岩中 Fe^{3+} 只在硅酸盐的硅氧四面体格架之外，起一般 3 价阳离子的作用。此外，在富钙的矿物绿帘石、石榴石中，Fe^{3+} 也可替代六次配位的 Al^{3+}。

Fe^{3+} 与 pt 族元素的类质同像主要在超基性岩中的铬尖晶石和铬铁矿中进行。3 价 pt 族元素同 Fe^{3+} 离子半径相近($Fe^{3+}Ri = 0.73$ Å，$Rh^{3+}Ri = 0.75$ Å，Os Ri = 0.71 Å)，因此，pt 族元素能够潜入矿物的晶格占据 Fe^{3+} 的位置。

铁与钛的类质同像，可能以 $2Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ 的形式进行。有人认为钛磁铁矿就是钛铁矿和磁铁矿的固溶体。亦有人提出钛铁矿和赤铁矿在高温条件下亦能形成固溶体。

地壳中已知的铁矿物有 300 多种，其中主要工业矿物仅有以下五种：1）磁铁矿（Fe_3O_4）；2）赤铁矿（Fe_2O_3）；3）铁的氢氧化物：褐铁矿（$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$）、针铁矿（$HFeO_2$ 或 Fe_2O_3 及含水赤铁矿的混合物）；4）菱铁矿（$FeCO_3$）；5）含铁绿泥石（包括鲕绿泥石、鳞绿泥石及其它复杂的含水铝硅酸盐）。

铁的宇宙丰度为 6.00×10^5 ($Si = 10^6$) (H. 休斯，1959)。在太阳系中铁的丰度是第十一位。太阳系中 Si 原子的丰度对数为 log Si = 6，而铁原子丰度的对数为 log Fe = 5.07（阿列尔，1963），Fe 比 Si 的原子丰度差不多小一个数量级。

铁也是陨石中最丰富的元素之一。各类陨石铁的平均含量为 30.27%（契尔文斯基，1924）或 28.80%（V.M. 戈尔德施密特，1937）。据 A.П. 维诺格拉多夫(1975)的资料，球粒陨石中(94 个标本)FeO 的平均含量为 12.45%，玄武质非球粒陨石中(12 个标本)FeO 的平均含量为 18.05%。而在铁陨石中 FeO 的含量是 90.5%(契尔文斯基，1926)。总的看来，铁在陨石中比太阳系中有明显的富集(例如，碳质球粒陨石中(化学成分与太阳非挥发部分相近)铁的丰度与硅一样)。

地球内铁的丰度为 3.5×10^5ppm (马逊，1959)，是地球中最丰富的元素。铁在地球各层圈的分布是十分不均匀的。地壳中铁的克拉克值为 5.8×10^4ppm，上地幔为 9.5×10^4 ppm，下地幔为 9.8×10^4 ppm，地核为 8.2×10^5ppm，向地球深处铁的含量逐渐增加(黎彤，1976)。

不同类型的地壳，铁的含量也有明显的差异，从大陆型地壳→过渡型地壳→大洋型地壳铁的含量逐渐增加(罗诺夫;雅罗夫斯基 1969)。

铁在月岩中的丰度（FeO）为 18%（特凯维奇等，1968、1969；阿波罗-11资料）。

二、内生作用中铁的地球化学

（一）岩浆作用中铁的地球化学

铁在各类岩浆岩中的丰度列于表 2-33。

从下页表看出，铁的含量随着岩石基性程度的降低而减少。钙-碱性系列的岩石及造岩矿物中，MgO + FeO 随着 $Na_2O + K_2O$ 含量的增加而减少(图 2-18)。在基性程度高的岩石中 Mg 相对较高，因此，Mg/TFe 比值从超基性岩到酸性岩是递减的。在岩浆岩中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值的变化并非像 Mg^{2+}/TFe 比值的变化那样有规律性。因为 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值对其它元素(如 Al、Na 等)的影响比较敏感。然而，在钙碱性系列的火山岩中（玄武岩-流纹岩）Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值仍然明显地变小，而且比它相应的深成岩(辉长岩-花岗岩)的比

表2-33 主要类型岩浆岩中铁的平均含量(%)

超基性岩		基性岩(玄武岩)		中性岩		酸性岩		
						富钙	贫钙	花岗岩
涂、魏	维	涂、魏	维	涂、魏	维	涂、魏	涂、魏	维
9.43	9.85	8.56	8.56	3.61	5.45	2.96	1.42	2.7

注：魏：魏德波尔；涂：涂里干(1961)；维：维诺格拉多夫(1962)。

值低。我国钙碱性岩浆岩中铁镁的平均含量及 Mg/TFe 和 Fe^{2+}/Fe^{3+} 列于表2-34。同一岩类多次侵入时，Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值向后期侵入的岩体中降低。因此，Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值不仅指示岩石基性程度，而且还反映了岩浆演化的过程。

铁在岩浆作用阶段的性状，取决于岩浆熔融体的化学成分及介质的物理化学条件。

表2-34 我国钙碱性岩浆岩中Fe、Mg的平均含量和 Mg/TFe、Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值(%)

(据黎彤，饶纪龙，1962)

岩石类型 \ 项别	MgO	FeO	Fe_2O_3	Mg/TFe	Fe^{2+}/Fe^{3+}
超基性岩	25.34	7.77	4.22	4.6	42
基性岩	6.93	7.61	4.17	1.3	41
中性岩	3.24	3.57	3.23	1.1	25
酸性岩	0.94	1.77	1.38	0.7	28

在硅酸饱和的硅酸盐熔融体中，当 $2Ca+K+Na > Al+Na$，且 $m/f > 6.5$ (即属正常系列的镁质超基性岩)时，Cr_2O_3 的组分较高且不进入硅酸盐的晶格，而与铁的氧化物同时熔离形成铬铁矿。而当 $m/f = 6.5—2$ 时(铁质超基性岩)，Cr 的含量不高而 Ni 的含量相对较高，Fe、Ni 常以硫化物的形式从硅酸盐的熔融体中熔离出来，形成硫化铜镍矿床(铁呈黄铁矿、磁黄铁矿出现)。在 $m/f = 0.2—0.5$(富铁质的超基性-基性岩)时，因 Ti^{4+}、V^{5+} 不易进入硅酸盐晶格而形成钒钛磁铁矿 ($(Fe(Ti、V、Fe)_2O_4)$)。

在硅酸不饱和、$K+Na > Al$ 的碱性岩浆中，碱质组分常和铁组成碱性暗色矿物(霓石、碱性角闪石等)。而过量的 Ti、Fe 氧化物则常从岩浆熔融体中熔离出来形成所谓"钛铁矿-磷灰石组合"。

在硅酸过饱和的熔融体中，当含有适当的 CaO、MgO 组分时，铁首先与它们组成暗色硅酸盐矿物(辉石、角闪石和黑云母等)，促使铁分散而不发生铁氧化物的熔离。在 Ca、Mg 不足的情况下，这些暗色矿物不稳定，例如在 SiO_2-FeO-Fe_2O_3 三元系相图中(图2-19)铁橄榄石晶出区非常小，并且需要在还原条件下才能保持稳定。相反，磁铁矿、赤铁矿和方铁矿晶出区很大。因此，在硅酸过饱和的岩浆熔融体中只有在 Ca、Mg 组分含量低和氧分压较高时，铁的氧化物和 SiO_2 才可以分离形成铁质矿浆。

氧分压与铁的氧化物熔离之间的关系可从下列两个方程式中反映出来：



$$2MgSiO_3 + 2/3Fe_3O_4 \rightleftharpoons Mg_2SiO_4 + Fe_2SiO_4 + 1/3O_2$$

辉石　　磁铁矿　　镁橄榄石　铁橄榄石



$$SiO_2 + 1/3Fe_3O_4 \rightleftharpoons FeSiO_3 + 1/6O_2,$$

石英　　磁铁矿　　辉石

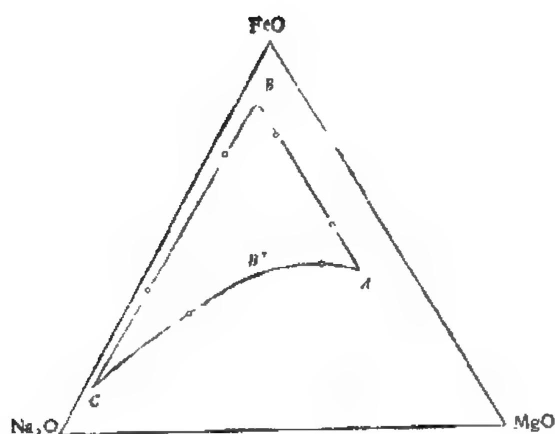


图 2-18 加利福尼亚南部的岩基和斯卡葛尔德(格陵兰)辉长岩体中两种氧化物分异趋势的比较图(瓦杰和迪尔，1939)

曲线 *ABC* 代表斯卡葛尔德辉长岩体；

曲线 *AB'C* 代表加利福尼亚钙-碱性杂岩体

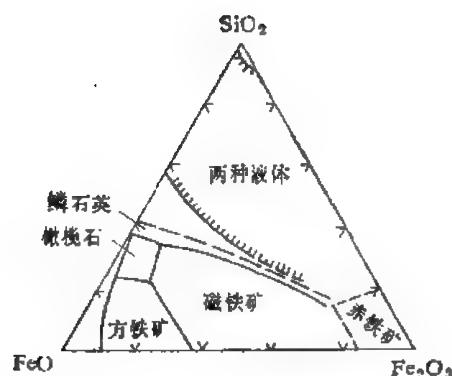


图 2-19 SiO_2-FeO-Fe_2O_3 三元系相图(阿纽尔夫曼，1955)

可见只有氧分压增高时(或者氧逸度增高时)反应才向左进行，因此，氧分压增高有利于铁氧化物的熔离和磁铁矿的形成。

帕克(1961)报道的智利北部高原拉科地区新生代的原生磁铁矿流，是铁矿浆存在的一个典型例证。这类矿床的矿石主要由磁铁矿和赤铁矿组成，杂以少量磷灰石和石英。磁铁矿矿石很像玄武岩流，多气泡，有绳状构造，还有许多由于气体逸出而形成的孔洞。矿浆侵入凝灰岩的浅部并在许多地方溢出地表。

岩浆熔离矿浆的形成机制已为 A. R. 菲尔波茨(1967)的模拟实验所证明(图 2-20)。他将磁铁矿、闪长岩和磷灰石（$<30\%$）共熔后，冷凝形成三种不混熔液体：富含磷灰石的熔体、磁铁矿-磷灰石熔浆和硅酸盐熔浆。

在岩浆熔融体中，液相、蒸气或超临界流体对铁化合物的迁移起重要作用。岩浆结晶晚期挥发分聚集，岩浆开始结晶以后 Cl 的浓度比初始岩浆 Cl 的浓度高 42 倍 (I. A. 基琳，1972)。在富卤素的介质中铁能以 Fe_2Cl_6、$FeCl_2$、$FeCl_3$ 等卤化物的形式从岩浆熔融体中分离出来转入岩浆期后的气液相中。H. B. 巴甫洛夫(1964)的实验证明了氯对铁的搬运作用。他将 NaCl 与暗色岩在常压下焙烧，加热到 1200℃ 熔化，铁则以 $FeCl_3$ 的形式从岩浆熔融体中升华出来，析出的量可达岩石含铁量的 30—40%。

钠浓度增高可降低硅酸盐熔体的粘度、熔点，可使低铁氧化，特别有意义的是钠溶于硅酸盐熔浆促使铁的氧化物熔离。此外，钠在硅酸熔浆中优先同硅结合，促使熔浆发生去硅作用，使铁相对富集。

费舍 (R. fishei, 1950) 的实验表明，钠能促使铁的氧化物从岩浆中熔离出来。他的实验是把 Fe_2O_3-$Ca_5[F(PO_4)_3]$-(Na_2O-2.7SiO_2) 置于坩锅内在空气中加热至 1400℃，经 5—10 分钟淬火或缓慢冷却，则在 Fe_2O_3-$Ca_5[F(PO_4)_3]$-(Na_2O-2.7SiO_2) 三角相图上，于 $Ca_5[F(PO_4)_3]$、(Na_2O-2.7SiO_2) 成分一侧发生熔离(图 2-21)。熔体分两层，上面是棕色硅酸玻璃，下层是磁铁矿和磷灰石。作者用此来解释基鲁纳式铁矿的形成。

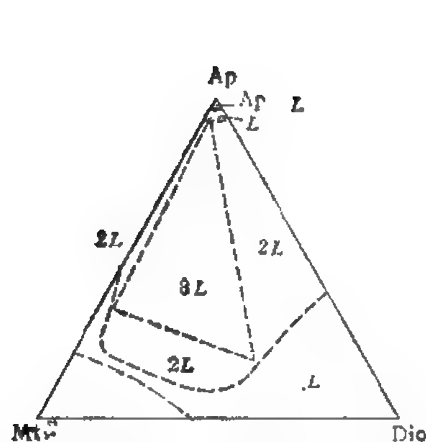


图 2-20 磁铁矿（mt）-磷灰石（Ap）-闪长岩（DiO）系不混熔性的三种和二种液体范围假定界线（菲尔波茨，1967）

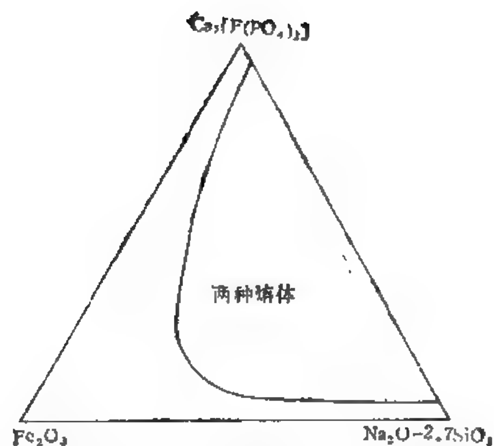


图 2-21 Fe_2O_3-$Ca_5[F(PO_4)_3]$-Na_2O, 2.75SiO_2 体系的不混熔区

（二）热液作用中铁的地球化学

无论是铁的气相迁移的实验（R. T. 马丁，1969）还是铁的溶解度实验都证明氯与其它挥发性组分相比，对铁的搬运能力最为显著。因此，NaCl 和稀 HCl 溶液能从含铁的矿物和岩石中强烈地萃取铁。П. Н. 奥夫钦尼科夫（1963）曾用不同浓度的 NaCl + HCl 或 KCl + HCl 作用于黑云母，橄榄石和安山岩等，铁的萃取量与溶液中氯化物含量成正比。刘英俊等（1977）关于铁的萃取实验是在高温高压条件下进行的（温度 400℃ 以上，压力 500 巴以上）。实验结果，铁的萃取量与溶液中氯化物的浓度近于直线关系，而同 pH 值呈反比。铁的萃取量随温度增高而增大，而压力的变化对萃取量影响不大。这表明当溶液中氯化物浓度一定时，浅成、高温和酸性介质条件对铁的萃取有利。

在地质作用过程中，这种萃取作用和碱交代密切伴生。当富碱和富挥发分的气成-热液溶液作用已固结的岩石时，碱性组分和酸性组分发生分离。碱质交代形成钾钠长石化，强烈者形成钠长岩导致暗色矿物分解。铁游离出来与氯结合形成易溶而稳定的卤化物或氯铁络合物。通常岩浆岩中氯的含量不高是因为它不象氟能够和造岩元素形成稳定的矿物。岩浆热液中的氯很可能从沉积的盐层中获得。当 NaCl 进入岩浆热液，Na 和 Cl 分离产生如上的地球化学反应。因此，高温气成-热液型的铁矿床的围岩（多数在下盘）经常发生碱质交代带。特别是接触交代型的铁矿床，其围岩的碱质交代带厚达数百米。

这一地质作用对铁的转移量是巨大的，以我们对山东金岭铁矿的研究为例（1975），粗略计算，一立方公里体积的闪长岩经碱交代变为钠长岩，可萃取出 TFe100 × 10^6 吨，假若其中 50% 的铁参与成矿作用，那么，可形成一个一亿吨品位在 50% 以上的富铁矿体。

根据目前报道的实验资料，铁在酸性成矿溶液中的搬运形式主要有 Cl、F、B、P 的络合物和简单化合物，可能的卤化物和络合物是：$FeCl_2$（$FeCl_3$）、Fe_2Cl_6、FeOCl、$Na_2[FeCl_4]$、$Na[FeCl(OH)_3]$、$Na_2[FeF_5]$、$Na_3[FeF_6]$、$Na_3[Fe(PO_4)_2]$、$Na_2[Fe(P_2O_7)]\cdot 3H_2O$等。$FeCl_2$ 的搬运形式已为许多实验所证实，H. P. 尤格斯特（1977）测定了 500—650℃，2 千巴时磁铁矿在超临界氯化物流体中的溶解度，证明在这种条件下铁主要呈 $FeCl_2$ 形式存在。王玉荣等（1978）和 Д. В. 卡里宁（1961）的实验都证明 $FeCl_3$ 不稳定，遇水则分解。特别

在高温条件下，它不能携带铁进行运移，而主要呈 $FeCl_2$ 的形式。

在酸性介质中高温的条件下，氯铁络合物易溶而稳定，是铁的重要搬运形式。一旦介质变为碱性氯铁络合物就要发生分解。

目前对碱性介质高温条件下铁的搬运形式的研究较少。但实验证明在碱性超临界流体中铁能够大量运移（R. A. 兰迪斯，1973）。为了说明在碱性介质中铁的行为，曾贻善（1980）利用较新的热力学数据计算 100℃，200℃，300℃ 时 Fe^{3+} 羟络离子形成反应 $[Fe^{3+}+nOH^-=Fe(OH)_n^{3-n}(n=1—4)]$ 的平衡常数，论证了铁成羟基络合物在碱性溶液中运移具有地质意义。特别在中、低温碱性介质中铁可能主要呈 $Fe(OH)_4^-$ 的形式运移。

上面讨论中已提到，在成矿溶液中铁的化合物的稳定性与 pH 值和Eh值有密切的关系。

A. C. 卡里宁(1968)利用热力学参数，计算了 $Fe—H_2O$ 体系中，铁在 25℃ 和 300℃ 时存在形式的 pH-Eh 图(图 2-22)。

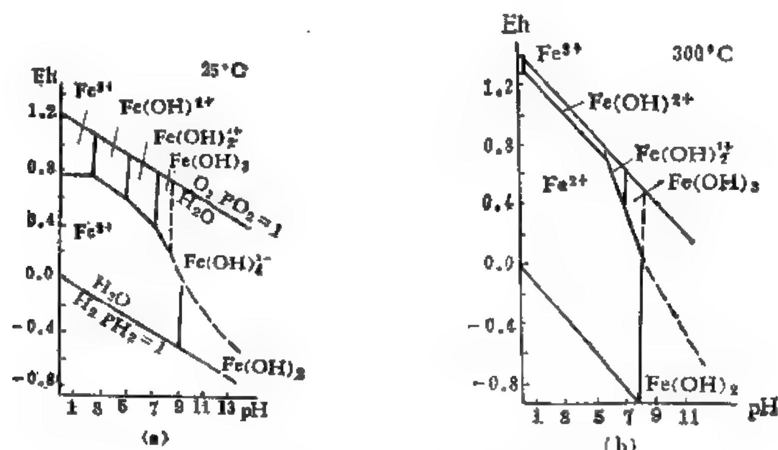


图 2-22 $Fe-H_2O$ 体系中铁的存在形式的 pH-Eh 图

(a)——标准温度状态下；(b)——在温度 300℃ 时

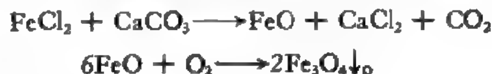
从图 2-22 中可以看出，在 25℃ 时 Fe^{3+} 只有在溶液中 $pH<2.19$ 时稳定；300℃ 时 Fe^{3+} 稳定区变得更小，并且要求 $pH<0.001$ 才能稳定。说明 Fe^{3+} 在高温热液中是极不稳定的。

利用 H. C. 赫尔杰森(1963)的热力学数据对以下反应 $Fe^{3+}+\frac{1}{2}H_2O\longrightarrow Fe^{2+}+H^++\frac{1}{2}O_2$ 进行了计算和作图(图 2-23)，同样也说明了高温状态下 Fe^{3+} 离子极不稳定，200℃ 以上很难大量存在。

从上述结果不难看出，在还原环境和酸性的介质中有利于铁的搬运，而氧化环境和碱性介质中铁易分解而沉淀。

铁的化合物和铁氯络合物的分解沉淀除了 pH 和 Eh 值的因素影响之外，钙也可以起沉淀剂的作用。实验表明：1）高温高压条件下，氯铁化合物与石灰岩发生反应生成磁铁矿（W. T. 霍塞；C. J. 施内尔，1961）；2）在高温高压条件下将酸性溶液、氯铁络合物和钙加在一起能形成磁铁矿和新的溶液；3）氯铁升华物在 500—700℃ 的条件下与

碳酸钙反应形成磁铁矿（H. P. 尤格斯特，1977）。在这里 $CaCO_3$ 除了中和酸性溶液使 pH 增大，有利于铁的沉淀外，还起置换铁的作用，这可从下列反应式得到说明：



$$FeCl_2 + CaCO_3 \longrightarrow FeO + CaCl_2 + CO_2$$

$$6FeO + O_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4\downarrow。$$

这个反应的实质是 Ca 与 Cl、F 等结合，把铁从络合物中置换出来，同时析出 CO_2，在氧化条件下使铁呈赤铁矿和磁铁矿沉淀下来。假如 Cl 不与 Ca 结合，Cl 溶于水使 pH 降低，则 Fe^{3+} 不稳定而重新被溶解。

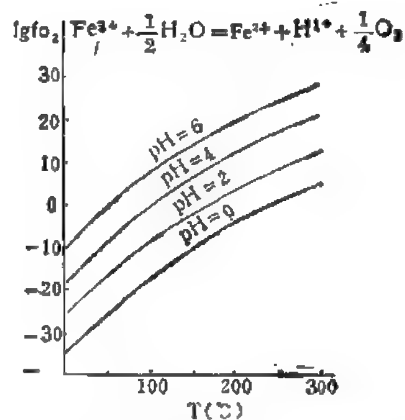


图 2-23　$2Fe^{3+}/2Fe^{2+} = 1$ 时，不同 pH 值 T-$\lg f_{O_2}$ 图

不同矿化剂元素对铁的搬运形成不同的矿物组合。如果氯的络合物和简单化合物的形式与钙作用则形成方柱石、磷灰石、金云母和钠闪石组合。这些矿物除富钙外都富含氯，其中钠铁闪石 Cl 高达 3—4%，富磁铁矿母中 Cl的含量可高达 1.18%。当以 B、F 络合物形式搬运，则形成磁铁矿（赤铁矿）-硼镁铁矿-氟硼镁石-氟磷灰石-萤石组合。如果以 Cl、P 铁的络合物搬运则形成磁铁矿-磷灰石-阳起石矿物组合。

热液演化到中、低温阶段时，CO_2 和 S 的逸度增大，铁主要和硫结合形成各种硫化物，在 S 低 CO_2 高时亦可形成菱铁矿。必须指出，在贫硫的氧化条件下也能形成中、低温的赤铁矿矿床。

三、表生作用中铁的地球化学

（一）风化作用中铁的地球化学

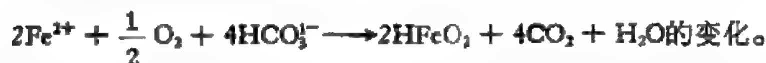
化学动力学的研究表明，当温度增高 10℃ 时矿物水解作用的速度加快 2—2.5 倍。在干热的气候条件下氧化作用强烈，Fe^{2+} 在原岩未完全分解之前，于铝硅酸盐矿物晶格中就地氧化为 Fe^{3+}，使晶格松弛，导致铝硅酸盐迅速风化和各种化学元素的自然分离。

含有游离碳酸的水溶液对铝硅酸盐有十分强烈的破坏作用（例如铁橄榄石在 CO_2 的作用下发生分解析出 2 价铁离子），其反应式如下：



$$Fe_2SiO_4 + 4CO_2 + 4H_2O \longrightarrow 2Fe^{2+} + 4HCO_3^- + H_4SiO_4。$$

如进一步氧化则发生：



$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 4HCO_3^{1-} \longrightarrow 2HFeO_2 + 4CO_2 + H_2O$$ 的变化。

含铁石英岩中常见的铁闪石在氧的作用下可以产生如下的反应：



$$3Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2 + 7O_2 \longrightarrow 14Fe_3O_4 + 32SiO_2 + 4H_2O。$$

各种元素在同一 pH 值的水溶液中迁移活动的能力是不相同的，因此，当 pH 发生变化时往往造成不同金属元素的分离和相对聚集。例如，铁的氧化物在水溶液中 pH < 3 时溶解度最大，SiO_2 在碱性介质中易溶解，而 Al_2O_3 则在酸性溶液（pH=4）或者在强碱性溶

液中（pH = 10）溶解度最大，从弱酸到弱碱性溶液中 Al_2O_3 的溶解度均很小。这样在风化过程中由于 pH 值的变化使它们发生分离 。风化淋滤型和残积型铁矿床就是这样形成的。

前寒武纪 Si-Fe 建造风化淋滤型富铁矿也是由于 pH 值的变化而形成的。实验表明，石英的强烈熔解和淋失发生在 pH 5—8 的范围内。在同样的 pH 值范围内铁的带出仅为 Si 带出量的 $\frac{1}{10}$—$\frac{1}{20}$（图 2-24）$\left(\text{有的报道铁的带出仅达 Si 带出量的 } \frac{1}{600}—\frac{1}{700}\right)$。

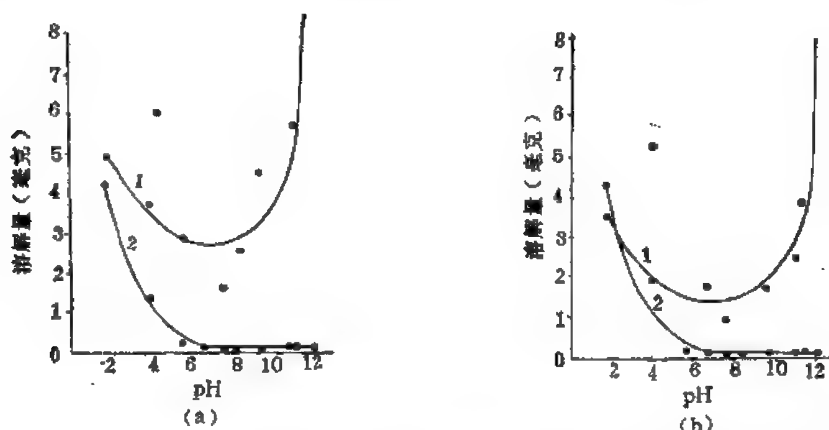


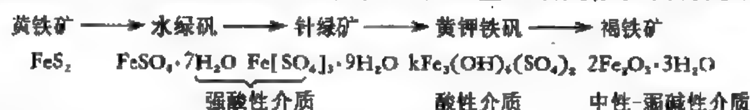
图 2-24 磁铁石英岩中 SiO_2 和 Fe 的溶解关系对比图（据北京大学地球化学教研室成矿成岩实验室，1979）

(a)——细条纹磁铁石英岩；(b)——粗条纹磁铁石英岩；

1——SiO_2 溶解曲线；2——铁溶解曲线

从图 2-24 看出，当 pH 在 8 以上时，SiO_2 的溶解曲线向上增长的斜率非常大，在 pH 增大到 9 以上时溶解曲线几乎垂直上升。相反，铁的溶解曲线迅速下降，在 pH 为 5 以上时基本上接近于横坐标轴——pH 轴。这样，在古风化壳形成的漫长的地质历史中，在碱性介质中大量 SiO_2 淋滤使铁相对富集而形成大型富铁矿。

在硫化矿床氧化带里，由于硫化物的氧化形成大量硫酸，使氧化带中的水强烈酸性化，铁的活动性增强。在强酸溶液中（pH ≅ 2），往往形成 $FeSO_4$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$。如果围岩是酸性岩石，又是干燥气候，能够保持强酸性的介质条件，那么，铁在硫化物矿床氧化带中就有极强的搬运能力，几乎能够把原生矿石中的铁全部带走，而后氧化生成褐铁矿沉淀并形成铁帽。当围岩是石灰岩时，则强酸性的水被中和，Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 而沉淀，矿床氧化带就发育得不完全。 $FeSO_4$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 随着溶液 pH 值的升高变得不稳定而发生水解：$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$。实验表明，0.1$N$ 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液在 pH 值 2.48 时就开始发生水解。当 pH 值在 4.5 左右时能形成黄钾铁矾，pH 值升到 5—6 时，则开始形成褐铁矿。铁矿物随着氧化带中水的 pH 值的增高依次转化的顺序：



铁在土壤中的平均含量为 3.8%（维诺格拉多夫，1962）。以红土（含赤铁矿微粒）最高，甚至形成红土型铁矿（如古巴和几内亚等地）；黑土和白土（介壳砂岩或珊瑚礁风化

物)最低。前者因强酸性溶液使铁离子淋失而贫化,后者本身就贫铁。

(二) 沉积作用中铁的地球化学

铁在各类沉积岩中的丰度(%)(涂里千和魏德波尔, 1961)如下:

粘土	6.5	页岩	4.72	砂岩+页岩	3.33
砂岩	0.98	碳酸盐	0.38	深海碳酸盐	0.96

粘土和页岩中含铁最高,砂岩次之,碳酸盐最低,碳酸盐中铁的含量只有粘土岩含量的1/17。

河水中铁的含量是40—1500ppb(吉尔和登逊,1957),而莱文斯顿(1963)测定值为6.7×10^{-1}ppm; 海水中铁的丰度为3.4ppb(魏德波尔, 1969)。水体中铁的含量变化较大,其含量取决于水溶液的 pH 值和 Eh 值。例如大陆地下水中,pH <2 时铁的浓度远大于100ppm,而 pH >4 时铁的浓度在 <0.01—10ppm(怀尔等,1963)。在有机质丰富的沼泽水中铁可以形成螯合物,在氧化环境中有机质能使溶液介质中铁达到相当可观的浓度。甚至在天然水中 $Fe(OH)_3$ 过饱和形成赤铁矿的沉积。

铁在地表水中的存在形式有: 1)真溶液; 2)胶体; 3)呈悬浮状态。最可能的搬运形式是胶体。在温湿气候条件下,富含有机质的地表水往往呈弱酸性,有利于胶体的形成。腐殖质起护胶作用,或者形成有机络合物,携带铁远距离迁移。胶体中和或遇电解质则发生沉淀。电解质 $MgSO_4$、NaCl 是铁的胶体溶液的强胶凝剂,微量的 $MgSO_4$(含100毫克/升)就可使胶体沉淀。海水中存在大量的 $MgSO_4$ 和 NaCl,因而,铁、铝、锰和磷的胶体进入海洋遇电解质凝聚而发生沉淀,在浅海、滨海地区形成相当规模的 Fe、Mn、Al、P 等矿床。

在胶体迁移和沉淀过程中,铁的胶体受 Si、Al 胶体的影响。从离子半径来看, Si 与 Fe 的电负性更加接近(Fe^{3+}1.8,Si^{4+}1.9, Al^{3+}1.5)。因此,当 $Fe(OH)_3$ SiO_2、Al_2O_3 共存于胶体溶液时, SiO_2 胶体总是要阻止 $Fe(OH)_3$ 胶体与 Al_2O_3 胶体的结合,而将 $Fe(OH)_3$ 胶体夺取过来与自己结合。形成 Fe、Si 相间出现的条带状、条纹状磁铁石英岩。

在海水中铁呈 Fe^{2+}、$Fe(OH)^{+}$、$Fe(OH)^{2+}$、$Fe(OH)^{3+}$ 等离子形式存在。Fe^{2+}、Fe^{3+} 的溶解度随溶液的酸度增大和 Eh 值降低而增大。铁的沉淀和形成的矿物组合则取决于 pH 值、Eh 值,溶质本身的浓度和 f_{CO_2}、f_{S_2} 逸度等因素。这些因素互相影响和相互制约,确定了矿物沉淀的稳定区域。从加勒尔斯(1960)编制的 pH-Eh 图(图2-25)不难看出各种铁矿物的稳定条件。从中可见: 1)在氧化环境中,赤铁矿是稳定的矿物,其反应式如下:



$$2Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6H^{1+} + 2e^-$$

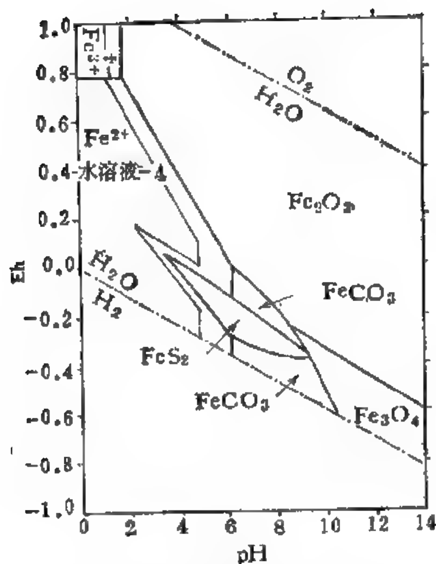
$$E = E^0 + 0.03\ \log\frac{[H^{1+}]^6}{[Fe^{2+}]^2}$$

$$Eh = 0.73 + 0.17pH - 0.059\log[Fe^{2+}] \text{ 或}$$

$$\log[Fe^{2+}] = \frac{0.73 + 0.17pH - Eh}{0.059}。$$

在赤铁矿稳定场内,当 Fe^{2+} 的溶度超过式中给出值时,赤铁矿就沉淀。

2) 在还原的环境中,稳定的铁矿物可以是黄铁矿、菱铁矿或磁铁矿。当碳酸盐总浓



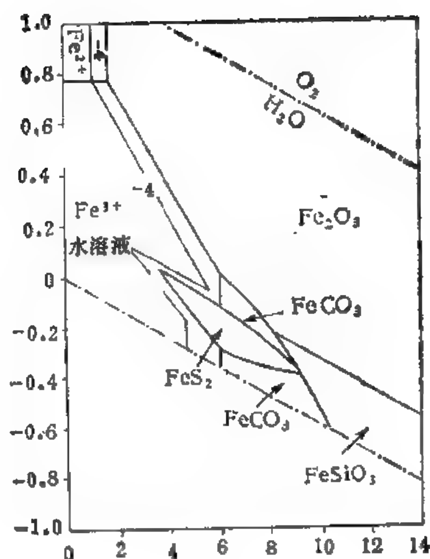


图 2-25a　铁的氧化物、硫化物和碳酸盐(在 25℃ 和 1 个大气压的条件下）的水中稳定场关系

溶解的总硫量＝10^{-6}M; 溶解的总 CO_2 = 10^{0}M; 非晶质 SiO_2 不存在;数字－4为铁的活度对数值，用来表示溶解度的变化率

图 2-25b　铁的氧化物硫化物、碳酸盐和硅酸盐在水中(条件同左图)稳定场的关系(有非晶质 SiO_2 存在)

度高于 1 M，硫的浓度低于 $10^{-6}M$ 时,菱铁矿有两个稳定区(为黄铁矿稳定场隔开)。在强碱性的区域形成磁铁矿的稳定场。如果硫的浓度高,碳酸的浓度低,黄铁矿的稳定场将扩大,直至占满图的整个下部。同时出现一个小的磁黄铁矿稳定场。 倘若碳酸和硫的总浓度最低,磁铁矿的稳定场就会扩大到图的中部。

3）菱铁矿限于中性和碱性溶液中沉淀,只有当溶解铁的浓度非常高时，它才会在弱酸性溶液中沉淀。当 pH、Eh 增大时菱铁矿转变为赤铁矿,其反应式如下:



$$3FeCO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 2H_2CO_3 + 2H^{1+} + e^-$$

$$E = E^0 + 0.031 \log [H_2CO_3]^2 \cdot [H^{1+}]^2,$$

$$Eh = 0.37 + 0.059 \log [H_2CO_3] - 0.059pH \text{ 或}$$

$$\log [H_2CO_3] = \frac{Eh + 0.059pH - 0.37}{0.059}。$$

当 Eh 或 pH 增大或它们同时增大时,有利于反应向右进行。

4）对比图2-25a和图2-25b可见,在溶液中非晶质 SiO_2 达到饱和时,磁铁矿的稳定场被铁硅酸盐占据。当 SiO_2 不存在或不饱和时铁硅酸盐则被磁铁矿取代。实际上 SiO_2 在海水中是常量组分,在沉积的铁矿中磁铁矿和铁的硅酸盐经常共生,这点用加勒尔斯 pH-Eh 图是难以解释的。正如他本人指出,由于缺乏沉积铁矿石中原始硅酸盐的热力学数据,只得采用 $FeSiO_3$（自然界实际上不存在这种成分的矿物）的资料代替自然界存在的铁硅酸盐矿物，因而该 pH-Eh 图就不能解释 Si-Fe 建造的组合问题。 C. 克莱恩和 O. P. 布里克(1977)用接近含铁建造的热力学数据，模拟近代海水的条件编制了 $Fe-SiO_2-O_2-H_2O$ 体系中某些相稳定关系的 Eh-pH 图解（图 2-26），解决了图 2-25 所不能解释的磁铁矿

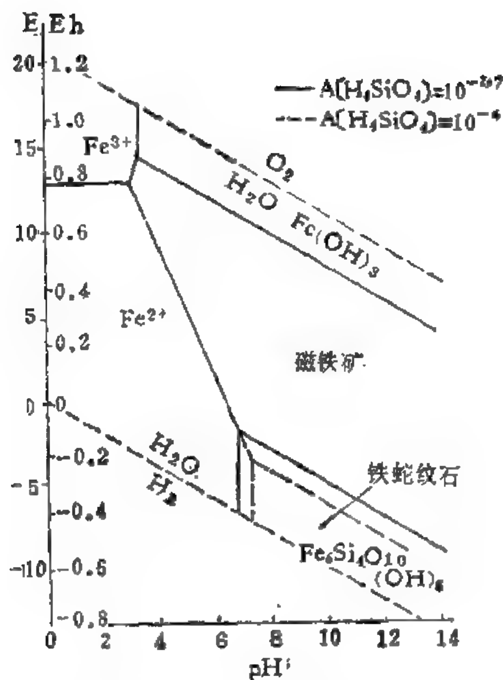


图 2-26a $Fe-SiO_2-O-H_2O$ 体系中某些相稳定关系的 Eh-pH 图解

T = 25°C；水溶液中离子与固相之间的界线相当于离子活度($A = 10^{-6}$ 时)。对铁蛇纹石标出了两种不同的 H_4SiO_4 溶度时的界线

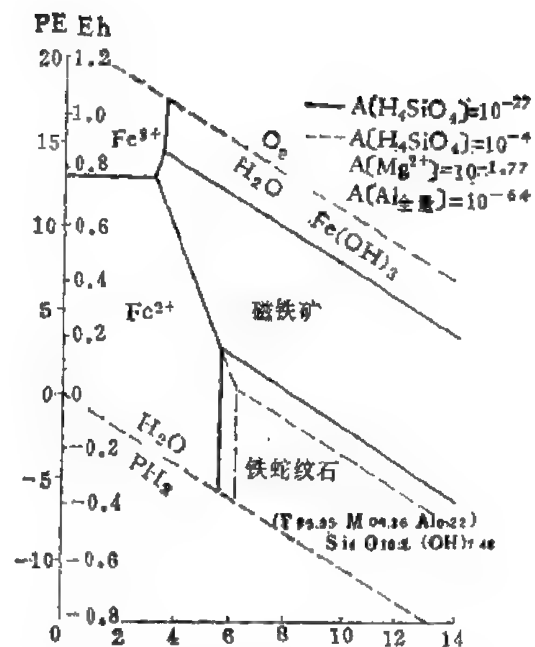


图 2-26b 25°C 时的 Eh-pH 图解

说明成分相当于自然界真实矿物的铁蛇纹石与其它铁矿物在海水介质中的稳定关系。 $A[H_4SiO_4]=10^{-2.7}$ 代表相对于非晶质 SiO_2 已达饱和的海水。$A[Mg^{2+}]=10^{-1.77}$ 和 $A[Al]=10^{-6.4}$ 代表现代海水中的平均活度

与燧石共生的难题。从图 2-26 明显看出，磁铁矿和铁硅酸盐的稳定场具有不同的位置。甚至在水解质中 H_4SiO_4 相对于非晶质 SiO_2 已达饱和的情况下(这时可以沉淀出燧石)，磁铁矿依然可以稳定的存在。

上列图解简要地说明了铁的沉积地球化学的概貌，也说明了铁矿物之间的共生和转变关系。

铁在海盆地中的沉积具有明显的分布规律。从边缘向深处，沉积物的分布依次是碎屑岩、粘土岩、碳酸岩和有机岩。铁矿物也呈不同的相依次分布：氧化物相，硅酸盐相，碳酸盐相和硫化物相。这样的环境变化，可以用地球化学相来说明(表 2-35)。

表 2-35 铁的沉积地球化学相

(据黎彤，1979)

沉积相	铁离子	主要铁矿物	沉积岩	有机质	Eh	pH
氧化相	Fe^{3+}	赤铁矿 褐铁矿 (磁铁矿)	砂质粉砂质碎屑岩，有少量硅质和钙质结核	无	>0.02	7.2—8.5
过渡相	$Fe^{3+}>Fe^{2+}$ 到 $Fe^{2+}>Fe^{3+}$	海绿石 鳞绿泥石 (磁铁矿)	粉砂质、砂质碎屑岩硅藻土和磷块岩	少	0.2—0.1	
弱还原相	Fe^{2+}	菱铁矿、鲕绿泥石	泥质沉积	多	0.0——0.3	7.0—7.8
		铁白云石	白云岩和石灰岩			>7.8
强还原相		黄铁矿、白铁矿	有机质粘土黑色页岩、有机岩	很多	−0.3——0.5	7.2—9.0

在表生条件下，当水溶液含铁量达到一定浓度时，可以对碳酸岩发生交代作用。下以菱铁矿交代方解石为例略作说明。

菱铁矿交代方解石的反应：



$$CaCO_3 + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ca^{2+} + FeCO_3,$$

已知在25℃海水中(或稀溶液中) $CaCO_3$ 的溶度积为 4.5×10^{-9} $FeCO_3$ 的溶度积为 3.0×10^{-11}。所以上式的平衡常数为：

$$K=\frac{[Ca^{2+}]}{[Fe^{2+}]}=\frac{[Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]}{[Fe^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]}=\frac{4.5\times10^{-9}}{3.0\times10^{-11}}=150。$$

这说明，在通常温度下，如果含 Fe^{2+} 浓度比 Ca^{2+} 浓度大1/150的溶液与方解石接触，则方解石就会被菱铁矿交代；上式是可逆反应，方解石也可以交代菱铁矿，但这只有当溶液中 Ca^{2+} 的浓度比 Fe^{2+} 的浓度大150倍时才会发生。在沉积碳酸盐中，可以见到菱铁矿，方解石和白云石的复杂交代现象和混晶现象。

如果石灰岩和海水接触界面上，或在方解石颗粒的间隙水中，存在着 Fe^{2+} 浓度比 Ca^{2+} 浓度大1/150的溶液，就可出现交代生成的菱铁矿，这可能是夹在石灰岩、白云质灰岩或白云岩之间的菱铁矿层的成因之一。此外，Fe^{2+} 还可以交代 Mg^{2+} 进入白云石形成铁白云石。

（三）铁的生物地球化学

在铁的地球化学旋迴中，生物的作用已被许多研究资料所证实。格拉斯纳等（1962）对前寒武纪 Si-Fe 建造形成的生物地球化学作用作了广泛的评述。早在70多年前就在 Si-Fe 建造中发现微体化石的遗迹。

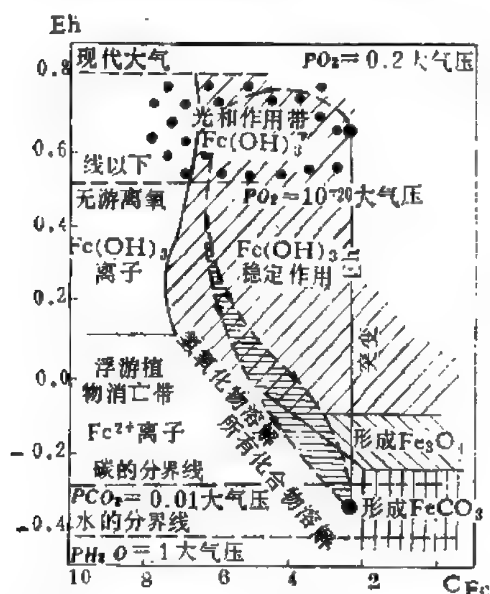


图2-27　在中性水中（pH＝7）含铁沉积物形成时铁的垂直分带性和生物地球化学旋迴

在铁的成矿过程中，微生物起着氧化剂和还原剂的作用。前震旦纪的 Si-Fe 建造的形成，在缺少无机氧的条件下便依靠有机氧使 Fe^{+2} 氧化成 Fe^{3+} 而沉淀。自古生代后海水中有大量的生物繁殖，可产生或吸收 CO_2，直接影响海水 pH 值的变化，如 $H_2O+CO_2\rightarrow H_2CO_3$，使硅酸盐分解放出铁质。因此，在海水的垂直剖面上，由于生物繁殖的差异引起 Eh 值的变化，导致铁矿沉积的垂直分带性(图2-27)。

对新生代的铁矿研究也证明，铁矿的成因不是简单的化学作用，而是生活在沼泽、湖泊中铁细菌的生物化学作用的产物。在铁矿床的形成过程中微生物起着双重作用。首先微生物群落可在底土中产生一个还原和酸性的环境，导致固定的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 发生迁移。其次，铁细菌(如 Ferrobacillus)又把运移的 Fe^{2+} 氧化成3价铁沉淀。有些铁细菌本身就摄取可溶性的氢氧化亚铁，经菌体内酶的催化作用把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 发生沉淀，其

反应式如下：



$$CO_2 + 5H_2O + 4Fe^{2+} \xrightarrow{\text{铁细菌}} CH_2O + 2Fe_2O_3\downarrow + 8H^+。$$

不溶性铁的化合物和硅化合物等矿物质，被细菌分泌到体外，构成以铁为主的皮鞘(往往比细菌大几—几十倍)，而脱落下来的皮鞘在水中沉淀下来，经漫长的地质年代积聚成铁矿床。

许多藻类具有吸收铁的生理功能，它们的遗体堆积形成叠层状铁矿。

四、变质作用中铁的地球化学

R. H. 别列佛采夫等对石英、磁铁矿、赤铁矿，各种硫化物及硅酸盐的溶解度进行的实验表明：在区域变质作用中，铁实际上没有发生迁移，仅在强酸性介质中（0.1*N* HCl）Fe^{2+}才转入溶液。实际上，在区域变质作用过程中，铁仅仅发生氧化还原反应和由此而引起矿物相的转变。由于区域变质过程中常形成铁镁硅酸盐矿物(如黑云母、角闪石、透辉石、堇青石、蓝闪石等)。因此，造成铁的分散，并随变质程度加深(温度愈高)，Fe^{2+}、Mg^{2+}之间的置换量增大，Fe^{2+} 愈趋于分散(中国科学院贵阳地球化学研究所，1981)。现将一些变质岩及其共生矿物中的铁、镁含量列于表 2-36。

由于区域变质过程中缺乏游离氧，H_2O 往往充当氧化剂的作用(例如，铁硅酸盐矿物在变质溶液的作用下发生分解，而被氧化成磁铁矿)，其反应式如下：



$$\underset{\text{铁闪石}}{3Fe_7[Si_8O_{22}](OH)_2} + 4H_2O \rightarrow 7Fe_2O_3\downarrow + 24SiO_2 + 7H_2\uparrow,$$



$$3Fe_2SiO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3\downarrow + 3SiO_2 + 2H_2\uparrow。$$

据实验资料，在角闪岩相条件下，1 克铁闪石被氧化成磁铁矿，大约需要 100—150 克的纯水。区域变质作用的脱水作用能够满足这一反应的进行。

原生的菱铁矿在变质过程中可以转变为磁铁矿，其反应式为：



$$\underset{\text{菱铁矿}}{3FeCO_3} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{磁铁矿}}{Fe_3O_4}\downarrow + H_2\uparrow。$$

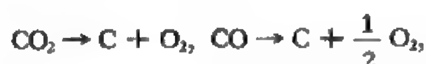
由于变质作用一般发生在 f_{O_2} 极低的条件下，因此，铁硅酸盐与次生的赤铁矿(变质过程中磁铁矿氧化的产物)，在任何变质相中的共生都是不稳定的。

CO_2 同 H_2O 一样在变质过程中也可起氧化剂的作用。变质时的 CO_2 主要是碳酸盐矿物在高温高压下脱碳酸作用形成的 (O^{16}/O^{18} 变化在 18—36% 之间)。据热力学资料，当 CO_2 的分压为一个大气压时，在主要的碳酸盐矿物中以菱铁矿的分解温度为最低。因此，变质过程中随温度增高，菱铁矿最易发生分解反应：



$$3FeCO_3 \rightarrow Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO。$$

分解出来的 CO_2 与 CO 之比为 2，这种比值对石墨的形成来说是亚稳定态。在 $P_{CO_2}+P_{CO}=1$ 巴和温度小于 527℃ 时以及 $P_{CO_2}+P_{CO}=2000$ 巴和 $T=927$℃ 时，CO_2 和 CO 就分别转变为石墨，其反应式为：



$$CO_2 \rightarrow C + O_2,\ CO \rightarrow C + \frac{1}{2}O_2,$$

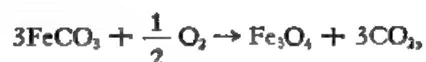
由此生成磁铁矿-石墨组合。如果氧逸度升高，$C + O_2 \rightarrow CO_2$，而石墨消失。这时菱铁

表 2-36　某些变质岩类及共生矿物中铁、镁的含量

（据米勒，1970）

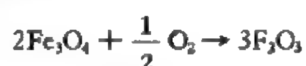
岩石类型	共生矿物	MgO	FeO	Fe_2O_3	$Mg^{2+}/Fe^{2+}+Mg^{2+}$
片岩	硬绿泥石	2.16	23.44	2.14	0.141
	石榴石	1.14	28.33	0.75	0.067
	绿泥石	10.31	28.98	2.02	0.388
		1.72	9.82	2.75	
含磁铁矿-赤铁矿的片麻岩	石榴石	3.56	23.98	0.90	0.208
	黑云母	12.38	11.36	3.28	0.664
		2.61	3.66	12.01	
蓝闪石片岩	蓝闪石	7.21	12.12	6.75	0.515
	白云母	2.75	2.60	3.82	0.654
	石榴石	1.60	24.46	2.96	0.105
	绿帘石	1.17	2.60	11.11	0.445
		4.64	0.93	6.70	
角页岩	尖晶石	2.37	36.83	7.12	0.103
	石榴石	3.97	33.51	0.47	0.174
	堇青石	7.56	8.04	0.63	0.626
	黑云母	7.42	17.97	1.72	0.426
		4.95	17.52	1.02	
含磁铁矿的铁建造	钙辉石	6.6	19.4	2.1	0.378
	斜方辉石	7.6	38.8	1.7	0.258
	镁铁闪石	8.0	35.2	1.2	0.228
		4.2	26.4	1.2	
闪石岩		9.54	9.44	2.66	
	角闪石	12.07	11.15	3.32	0.658
	直闪石	18.40	18.42	0.96	0.640
辉石片麻岩	钙辉石	12.32	10.55	3.00	0.676
	斜方辉石	17.47	28.54	1.70	0.522
		3.46	5.55	1.87	
石榴石片麻岩	石榴石	11.20	23.23	2.97	0.462
	黑云母	17.59	9.71	0.77	0.763
		5.22	6.57	1.15	
榴辉岩	钙辉石	7.7	3.8	2.0	0.783
	石榴石	2.5	22.7	1.3	0.164
		4.70	6.5	3.8	

矿转变为磁铁矿，其反应式为：



$$3FeCO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 3CO_2,$$

磁铁矿还可进一步氧化为赤铁矿：



$$2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 3F_2O_3$$

形成磁铁矿-赤铁矿组合，这时石墨消失。

石墨的存在标志还原环境，因此，在任何温度下赤铁矿都不能与之共生（例如在绿色片岩相中赤铁矿与石墨反应生成菱铁矿和磁铁矿），其反应式为：



$$2Fe_2O_3 + C + 3CO_2 \rightarrow 4FeCO_3,$$



$$6Fe_2O_3 + C \rightarrow 4Fe_3O_4 + CO_2。$$

菱铁矿是绿色片岩相的稳定矿物（图 2-28）。

菱铁矿在角闪岩相中就变得不稳定，转变为磁铁矿，而到麻粒岩相石墨则只能与铁橄榄石共生。这表明随着变质作用的加深，愈趋于还原环境。

在变质过程中由于缺少游离氧，只靠 CO_2 和 H_2O 作为氧化剂，显然不可能促使大量磁铁矿氧化成赤铁矿。因此，变质铁矿床主要是纯度相当大的磁铁矿矿石。

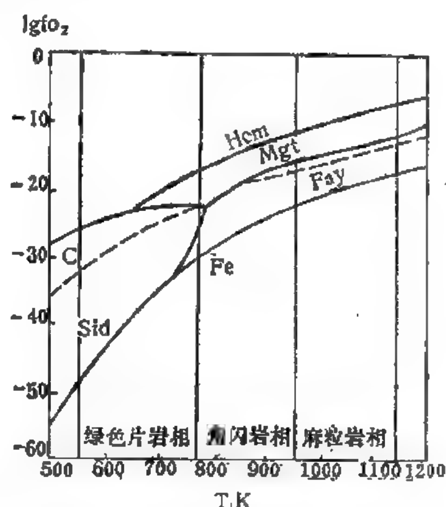


图 2-28 碳酸盐含铁建造的变质作用（$\lg fO_2$ T 图解）$\Sigma(P_{CO_2}、P_{CO}、P_{O_2}) = 5$ 千巴

C——石墨；Sid——菱铁矿；Fe——铁；Hem——赤铁矿；Foy——铁橄榄石；Mgt——磁铁矿

前寒武纪 Si-Fe 建造在遭受变质作用时，石英和铁的氧化物仅仅发生重结晶，而各组分间的相互反应是很微弱的。

富含碱金属（K、Na）离子及挥发分（Cl、F、B）的超变质热液（混合岩化热液），作用于含铁石英岩，能使其产生脱硅作用，贫铁变富。随着 Si-Fe 建造的脱硅作用继续发展，SiO_2 不断进入溶液，从而使溶液由碱性逐渐变为酸性。随着热液向上运移，Eh 值增高，逐渐由还原条件转化为氧化条件。这种酸性、Eh 值较高的超变质热液可以使铁溶解而发生转移，相反，SiO_2 在酸性介质中是难溶的。这样造成 Si-Fe 建造的铁淋失，形成所谓“失铁石英岩”。

第六节 钴

一、钴的地球化学特征

钴位于元素周期表第四周期第八副族，它只有一个稳定同位素 Co^{59}。它的主要地球化学参数（表 2-37）同铁、镍十分接近。钴的电子构型为 $3d^74s^2$，和铁、镍一样容易失去最外层的 2 个 s 电子，氧化成 2+ 价，再失掉一个 $3d$ 电子则为 3+ 价。由于 $3d$ 电子较难失去，故 Co^{3+} 离子不甚常见（戴安邦，1962）。钴形成络阴离子的能力在铁系三元素内居中，与卤族元素作用可得到钴的卤化物，这些卤化物可和碱金属形成 $M^I[M^{II}X_3]$ 型或 $M^I_2[M^{II}X_4]$ 型络合物，其中 M 为阳离子，I、II 为离子电价；X 是卤族元素。

钴具有亲铁亲硫的双重性，但以亲硫性为最强。钴在自然界主要有三种赋存形式：1）钴的独立矿物，主要为砷化物、硫化物、硫砷化物和与其类似的化合物——锑化物、硫锑化物、硒化物和碲化物。这些矿物的 Co、Ni、Fe 含量综合于图 2-29。

钴在表生带可形成氧化物、碳酸盐和砷酸盐等次生矿物。1）主要含钴矿物（已发现有 100 多种）：有辉钴矿、硫钴矿、辉砷钴矿、方硫镍钴矿、钴镍黄铁矿以及表生矿物中的水

表 2-37 钴的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米^3/克原子)	原子密度(克/厘米^3)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Co	27	58.93	6.7	8.9	1495	2900	$3d^7 4s^2$	1.7	25
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径Å(6配位)	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK值
(1+),2+,3+,4+	1.253	1.16	0.72 (+2) 0.63 (+3)	7.86	$Co^{3+} \longrightarrow Co^{2+}$, 1.842			2.78 (+2) 4.76 (+3)	2.15 (+2)

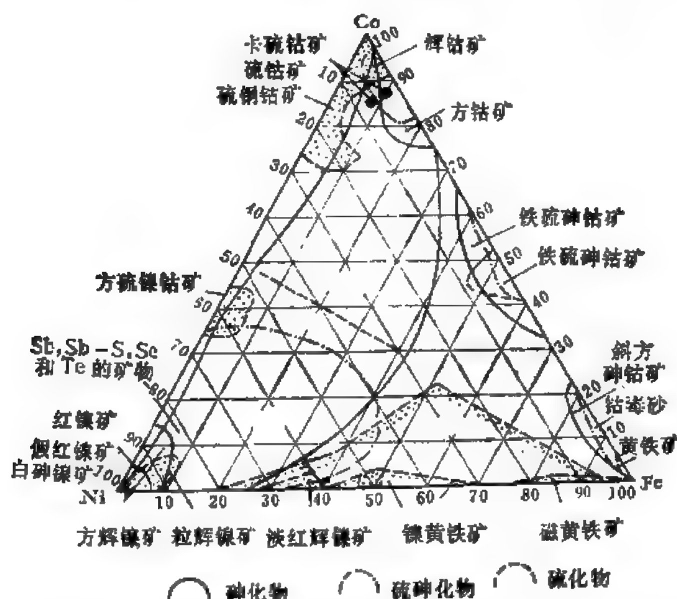


图 2-29 硫化物、砷化物、硫砷化物以及类似化合物中 Co、Ni、Fe 的含量相图
(据 Г. А. 克鲁托夫，1959)

钴矿 ($Co_2O_3 \cdot H_2O$?) 和杂水钴矿($CoO \cdot 2Co_2O_3 \cdot 6H_2O$) 等。2) 以类质同象的形式进入相近离子的矿物晶格中。经电价、半径、配位数和电子构型的综合计算得到 Co^{2+}的"离子交换指数"(格林，1959) 和 Mn^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 十分近似(表 2-38)。因此，钴同这些元素能够类质同象。

表 2-38 离子交换指数
(格林，1959)

离子	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}
离子交换指数	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13	0.14

钴、镍之间的类质同象置换尤为广泛，在硫钴矿中可含 50% 的镍 ($Co^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+}$)，同样在镍黄铁矿中也有高含量的钴 (Ni:Co = 1:1)。此外，Co^{2+}、Ni^{2+} 可以替代 Mg^{2+}、Fe^{2+} 进入铁镁硅酸盐的晶格中。电子探针扫描，化学溶矿实验和 X-射线粉晶照像都证明 Co^{2+} 可替代 Fe^{2+} 进入黄铁矿的晶格中。此外，从探针扫描的 Ni、Co 丰度曲线可见，Ni、Co

明显呈带状分布。在黄铁矿晶体生长过程中镍、钴的进入具有阶段性。一般是早期钴进入,晚期镍进入。钴还能置换锌、铜进入闪锌矿和黄铜矿晶格。Fe^{2+}、Ni^{2+} 和 Co^{2+} 都能进入铂族金属及矿物的晶格。因此在各种天然产出的铂族矿物中可出现高达 30% 的钴、铁和镍。3) 以矿物微粒形式包裹于主矿物中(如磁黄铁矿中发现有钴镍黄铁矿的细小熔离体)。此外,钴还可呈吸附状态存在。

钴的宇宙丰度为 18 (Si 原子=10^6), $\log Co = 6.9$ (H. 修斯, 1956 和 C. W. 阿仑, 1973)。太阳气圈中钴、镍丰度分别是 1.15 和 9.65 (相对于 100 份硅的重量比), Ni/Co比值为 8.3 (V. M. 戈尔德施密特, 1954)。钴在铁陨石中的丰度明显高于石陨石中的丰度(表 2-39), 而且在铁陨石中镍、钴之间的伴生关系十分稳定。各类球粒陨石中钴的含量变化不大(表 2-40), 同时, Ni/Co 比值变化也很小。

表 2-39 陨石中钴的丰度[重量(%)]

(V. M. 戈尔德施密特, 1954)

元素 / 陨石类型	Fe	Co	Ni	Ni/Co
铁陨石	90.5	0.57	8.49	15
石陨石	13.4	0.04	0.33	8.2

表 2-40 各类球粒陨石中钴的丰度 (ppm)

元素 / 陨石类型	Co	Ni	Ni/Co	资料来源
顽火球粒陨石	1200	17800	14.8	马逊, 1965
H群普通球粒陨石	1300	18000	14	
L群普通球粒陨石	500	13400	26.8	
III 型碳质球粒陨石	900	14300	16	
II 型碳质球粒陨石	546	11041	20.2	
I 型碳质球粒陨石	468	9365	20	
吉林H群球粒陨石	833	16400	19.7	中国科学院吉林陨石雨考察组, 1977

钴在地球及各层圈中的丰度与镍和铁有相似的分布规律,由地壳向地核迅速递增(表 2-41), Ni/Co 比值向地核也明显增大, 说明钴低于镍向地核聚集的倾向。钴在地壳中的丰度,相当于上地幔的 1/6, 仅是地核钴丰度的 1/1520。十分明显,钴也是一个典型的地幔型元素。因此,Ni/Co 比值已被用作地幔岩浆成因的标志。Л. Н. 科勒尔克(1973)运用物质均衡方程,计算了地幔物质局部熔化过程中不同深度出现的原始岩浆熔融体的Ni/Co比值,其变化在 2.2—7.6 之间。而由原始岩浆分异形成的霓霞岩和霓石正长岩成分的碱性

表 2-41 地球及其各层圈中钴的丰度 (ppm)

(据黎彤, 1976)

层圈 / 元素	地壳	上地幔	下地幔	地核	地球
Co	25	160	200	420	260
Ni/Co	3.5	9.3	10	111.9	61.5

岩浆岩中，Ni/Co 比值大大降低，一般等于 1。

在地壳分异演化的历史进程中，钴的含量逐渐降低（表 2-42）。例如37亿年前钴的丰度相当于 20 亿年至今的地壳中钴的丰度的 9 倍。Ni、Fe 同 Co 有相似的演化规律，Ni/Co 比值逐渐变小，表明在地壳演化过程中 Ni 降低的比钴快。

表 2-42　不同时期地壳中钴的丰度变化（ppm）

（据王中刚，1978）

元素 \ 时代	37亿年前	37—20 亿年	20 亿年至今
Co	45	10	5
Ni	160	55	8
Fe%	8.6	5.9	2.7
Ni/Co	3.55	5.5	1.6

钴在月球不同类型岩石和表土的含量如表 2-43。

表 2-43　钴在月球的不同类型岩石和表土中的含量（ppm）

（据维诺格拉多夫，1975，1971）

元素	月海玄武岩					高地玄武岩		克里普玄武岩		表土		地球
	A*-11	A-12	A-15	A-17	L**-16	A-14	A-16	A-14	A-16	A-11	A-12	拉斑玄武岩
Co	45	47	55	25	20	31	30	24	48	18	42	42
Ni	11.5	46	65	1	113	161	343	175	890	250	200	114
Ni/Co	0.25	0.98	1.18	0.04	5.5	5.2	11.4	7.3	18.5	14	4.7	2.7

* 阿波罗飞船采集的样品；** 月球自动实验室资料。

月海玄武岩中钴的分布比较稳定，与地球拉斑玄武岩大体相当，而 Ni 的变化幅度较大。月海玄武岩中 Ni 明显贫化。

二、内生作用中钴的地球化学

钴在各类岩浆岩中的分布是极不均匀的，在超基性岩中最高，向酸性岩钴的含量迅速降低。据维诺格拉多夫(1962)的资料：超基性岩 200ppm，基性岩 45ppm，中性岩（闪长岩）10ppm，花岗岩 5ppm。超基性岩中钴的含量相当于花岗岩的 40 倍，这就不难理解钴的矿化主要与超基性岩和基性岩（中偏基性岩）有密切的成因联系。根据地壳各类岩石分布的百分比和相应的钴含量，可以大致估算出地壳中钴的含量的 80% 集中在基性岩中（Д. П. 马柳加，1952）。Co^{2+}(0.65 Å)，Mg^{2+}(0.66 Å) 离子半径十分接近，因此，在岩浆演化或结晶分异过程中 Co、Mg 密切伴生。据许多岩体的研究，在 MgO 含量较大的变化范围内 Co 与 MgO 都呈直线关系(图 2-30)。Co/MgO 比值为 0.0066:1，在测定 MgO 的含量之后，利用这个比例关系可以大致估算相应岩浆岩中钴的含量。但也有例外(如我国河北某超基性岩杂岩体中钴的含量，恰恰随 MgO 含量的增加而降低，而与 TFe 的含量却有

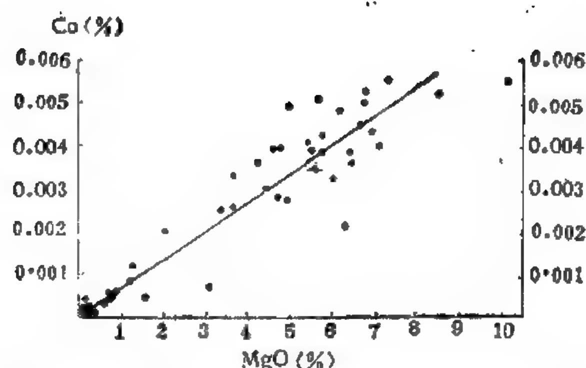


图 2-30 Co 与 MgO 的相关变化(山德尔，1952)

同步变化的关系)*。

钴的丰度在铁族元素中是最低的(表 2-44)，并且与铁族元素的比值由超基性岩向酸性岩各有不同的变化趋势。Ni/Co、Cr/Co 比值从超基性岩向酸性岩逐渐降低，表明 Ni、Cr 较 Co 更趋向集中于超基性、基性岩中。而其余的铁族元素的比值均由超基性岩向酸性岩增加，说明钴相对于 Fe、V、Mn、Ti 趋向于超基性岩、基性岩集中。

在同源多阶段的超基性-基性杂岩体中，钴的含量也是随基性程度降低而减少。由于在岩浆结晶分异过程中镍、铜、钴主要沿着 Ni-Cu-Co 的顺序析出，所以 Cu/Co、Ni/Co 比值随结晶岩相的酸性程度增高而降低。各期岩浆岩之后期脉岩铜、镍、钴的含量与岩浆岩主体有对应的变化趋势。而 Ni/Co、Cu/Co 比值比主岩体低，说明在岩浆演化的晚期温度的降低有利于钴的富集，这反映了脉岩与主岩体之间的继承和发展关系。

表 2-44 钴与铁族元素在各类岩石中的含量比值(以钴含量为 1 计算)
(据维诺格拉多夫，1962 数据统计)

基性 \ 元素之比	Ti:	V:	Cr:	Mn:	Fe:	Co:	Ni
超基性岩	1.5	0.2	10	7.5	492.5	1	10
基性岩	200	4.4	4.4	44.4	1902.2	1	3.55
中性岩	800	10	5	120	5850	1	5.5
酸性岩	460	8	5	120	5400	1	1.6

高坂晴男(1973)等对北海道下川地区辉绿岩中12种微量元素进行了测定，发现 Co、Ni、Mg、Mn等，在结晶分异岩体上部的粗粒岩相带中聚集，而V则往下增加。不论岩体是否含矿都遵循此规律，显然，此元素分带是同生扩散形成的。分布在矿体上、下盘的伟晶状辉绿岩相带中(伟晶状岩席)，微量元素也有明显的差异。照例，Co、Ni、Mn 在上部聚集，V 在下部聚集。说明随着成矿作用微量元素的“后成分散”仍然承袭了同生扩散的规律性。因此，伟晶辉绿岩中元素的后生分布特征，可以作为识别与辉绿岩共生的 Cu-Ni 硫化矿床的标志。

花岗岩中钴的含量随着时代由老到新规律地降低(南京大学地质系，1966)，这一变

* 河南省地质局第三地质队和中国地质科学院地质矿产所，1975。

表 2-45 华南花岗岩中钴的平均含量（ppm）

（据中国科学院贵阳地球化学研究所，1979）

元素＼时代	东安-雪峰		加里东		海西		印支		燕山	
	平均值	K	平均值	K	平均值	K	平均值	K	平均值	K
Co	10	2	4.6	0.92	6	1.2	4	0.8	1	0.2

化趋势也为后来的研究资料所证实(表 2-45)，这与英国康瓦尔花岗岩中钴的含量有相似的变化趋势(韦布，1947)。整个华南地区花岗岩中钴的丰度为 3ppm（富集系数为 0.6)，低于酸性岩的平均值。而燕山期花岗岩中钴的含量仅相当于酸性岩平均值的 1/5。显然，我国华南地区为一贫钴(镍和铬)的地球化学区，这与富钨、锡、铌、钼、铍等亲氧元素是相对应的。

Co 在岩浆结晶过程中主要以类质同象的形式分散到造岩矿物和副矿物中，特别趋向在橄榄石中聚集。橄榄石中 CoO 的含量变化在 150—160ppm 之间，最高含量达 800ppm（H. B. 巴甫洛夫，1969)。铬尖晶石也是 CoO 的重要携带矿物，但 CoO 的含量变化较大。例如，肯皮尔赛的铬铁矿超基性岩，铬尖晶石中 CoO 的含量为 900—2100ppm，而中波布日耶超基性岩副矿物铬尖晶石中 CoO 的含量为 140 ppm，造矿铬尖晶石是 320ppm（卡涅夫斯基，1969)。辉石类矿物中钴的含量在 30—100ppm 之间，角闪石为 40ppm（B. E. 桑德尔 1952)。钛铁矿中 Co 的含量最高达 200ppm（林格仑，1948)，黄铁矿中(副矿物)钴的含量为 310—610ppm(天津地质研究所铁矿研究队，1975)。不同世代同种矿物中的钴趋向于早期矿物集中。据华格(1952)测定，早期橄榄石中钴的含量为 100—150ppm，而晚阶段形成的富铁橄榄石中钴的含量仅 20ppm。辉石、钛铁矿、磁铁矿中钴的变化也有相似的规律。此外，单矿物中钴的含量承袭了岩石中钴的变化规律。照例，超基性岩中的角闪石含钴高（40ppm)，闪长岩中的角闪石为 30 ppm，花岗闪长岩中角闪石的钴含量是 25ppm，随所在岩石酸性增强而依次降低。

在岩浆熔离硫化物矿床形成的过程中，钴伴随 Cu、Fe、Ni 一起进入熔离分异体中。但很少形成钴的独立矿物，而主要以类质同象或微粒矿物的形式存在于黄铁矿、镍黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿中，在这些矿物中一般 Ni > Co，Ni/Co 比值变化在 15—20 之间，钴的含量为千分之几，个别高者达百分之几。

岩浆晚期的 Co 同 Ni、Zn、Fe、Pb、Cu、Ag、Au、Hg 等的硫砷化物一起转入气成热液。在热液中的钴主要以硫代硫酸盐络合物 $[Co(S_2O_3)_2]^{2-}$（其通式 $[Me(S_2O_3)_m^{n-1}]$ 和 HS 络合物的形式 $[Co(SH)]^{1+}$（通式 $[M^{x+}(HS^{1-})_n]^{x-n}$）进行搬运。实验业已确定，在上述元素中钴的硫代硫酸盐络合物的不稳定常数最大，依次排列为 Co > Ni > Zn > Fe > Pb > Cu > Ag > Au > Hg，因此，这些元素的活动性从 Co 到 Hg 依次增大。上述元素 HS 络合物的不稳定常数，也有如上大致相同的顺序。元素的活动性决定了热液中成矿元素的析出顺序。

成矿溶液的物理化学条件发生变化（pH 增大，温度降低，氧逸度增高或成矿元素浓度的变化）使络合物分解，在不同的地质条件下形成不同的矿床建造和不同的矿物组合。钴除了以类质同象或微粒矿物的形式存在于 Cu、Fe、Ni、Zn 等硫、砷化物的矿物里(表 2-46)，还能形成钴的独立矿物(如硫钴矿、方硫镍钴矿、砷钴矿、斜方辉钴矿等)。

表 2-46　某些单矿物中的 Co、Ni 含量 (ppm)

(据林师整，1975；天津地质研究所铁矿研究队，1975)

元素 \ 矿物		黄铁矿	黄铜矿	磁铁矿	斑铜矿	辉钼矿	闪锌矿	白铁矿	赤铁矿	石榴石	磁黄铁矿
Co	变化范围	9340—32	340—4				3090—10				1300—120
	平均值	846	148	125	42	72	1070	468	2	16	650
Ni		388	45	65	14	20	753	420	3	3	261
Ni/Co		0.458	0.304	0.52	0.333	0.277	0.686	0.897	1.5	0.187	0.401

钴具有强的亲硫性，因此，在单矿物中硫化矿物中钴的含量明显地高于氧化物和硅酸盐矿物。在硫化物中又以黄铁矿和磁黄铁矿中钴的含量最高(表 2-46)，这不仅由于 Co、Fe 离于的晶体化学性质相近，而且 Co^{2+} 的亲硫性比 Ni^{2+}、Fe^{2+} 大，Co^{2+} 更容易进入黄铁矿替代 Fe^{2+} 占据与硫结合的位置。经 X 射线晶胞参数的测定，随着钴含量的增大，黄铁矿的晶胞参数有相应增大的趋势。同时还引起黄铁矿比重和硬度的增加。当黄铁矿中含钴在 2930ppm 以下时其硬度大部分在 1328—1450 公斤/毫米^2，当含钴 8200ppm 时其硬度上升到 1538 公斤/毫米^2，在黄铁矿中含钴高达 17000ppm 时，相应的硬度增高到 1802 公斤/毫米(华北地质研究所铁矿研究队，1975)。

由于 $[Co(S_2O_3)_2]^{2-}$ 和 $[Co(HS)]^{1+}$ 不稳定常数较大，钴趋向于热液高温阶段较早析出，因此，钴在高温阶段黄铁矿中的含量高(例如，华北某 Fe-Cu-Co 夕卡岩型矿床中，第二期黄铁矿 (6900ppm) 比第三期低温的黄铁矿 (1600ppm) 高 4 倍)。有人对矿石、夕卡岩、岩浆岩(中性岩类)中的黄铁矿进行了钴的测定，其钴的含量由矿石——夕卡岩——岩体的黄铁矿依次降低 (表 2-47)，这表明由成岩到成矿钴逐步聚集。

表 2-47　不同产出特征的黄铁矿中钴的含量

(据天津地质研究所铁矿研究队，1975)

矿　区	黄铁矿的产状	样品数	钴的含量 (ppm)	
			最　高	最　低
	矿石中的黄铁矿	21	6840	130
	夕卡岩中的黄铁矿	2	1370	380
	夕卡岩化闪长岩中的黄铁矿	2	610	520
	矿石中的黄铁矿	11	3800	950
	夕卡岩中的黄铁矿	1	1000	—
	闪长玢岩中的黄铁矿	1	310	—

Co、Ni 在各类热液矿床中的分布具有正消长关系，它与 Ti、V 的分布相反，在 Cu-Fe-S 矿床中含量明显增高(图 2-31)，其富集系数高达83。其次，在含铜磁铁矿矿床 (Fe-Cu-O-S) 及铜钼 (Cu-Mo-S) 矿床中钴的含量也比较高。Co 明显大于 Ni，Co/Ni 比值远远大于地球、岩浆岩及沉积岩 (表 2-48)，这反映了在热液期阶段钴明显聚集。相关分析表明，钴与硫明显正相关(图 2-32)，相关系数在 0.576—0.878 之间。Co 与 Cu、As 也呈正相关。Co-Cu 简单相关系数为 0.35，偏相关系数为 0.43，Co-As 简单相关系数为 0.05，偏相关系数为 0.53，而与 Au 不相关。

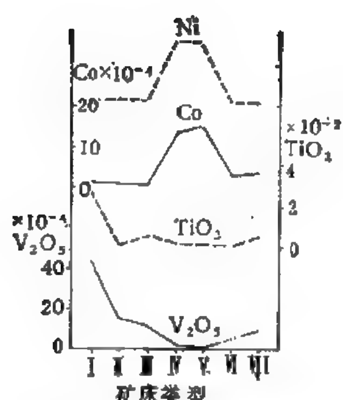


图2-31　Co、Ni、Ti、V在各类热液矿床建造中的含量变化曲线图(据林师整，1975)

I——磁铁矿矿床 (Fe-O-P)；II——赤铁-磁铁矿矿床 (Fe-O)；III——黄铁矿矿床 (Fe-S)；IV——含铜磁铁矿矿床 (Fe-Cu-S-O)；V——铜铁硫化矿床 (Fe-Cu-S)；VI——铜矿床 (Cu-S)，VII——铜钼矿床 (Cu-Mo-S)

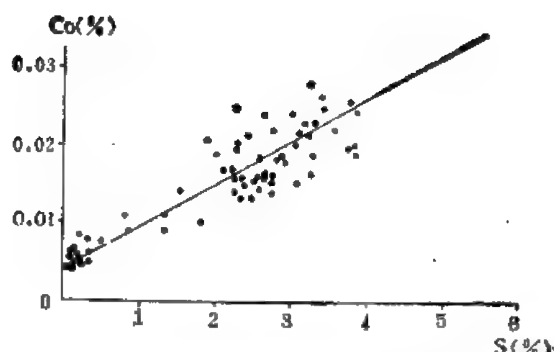


图2-32　硫、钴含量相关点群图(68个组合样，据天津地质研究所铁矿研究队，1975)

表2-48　各类型铜、铁矿床中的 Co、Ni 含量 (ppm)

(据林师整，1975；维诺格拉多夫，1962)

元素＼类型	I	II	III	IV	V	VI	VII	地壳	基性岩浆岩	沉积岩粘土+页岩
Co	125—10	60—30	44—30	1300—10	1500—10	200—30	300—17	18	45	20
Ni	50—10	100—20	50	800—40	800—13	10	40—10	58	160	95

注：罗马数字代表各类矿床同图2-25。

三、表生作用中钴的地球化学

当超基性或基性岩遭受风化时，富含钴的橄榄石和辉石晶格被破坏，Co、Ni、Cu、Fe等元素从中释放出来。在岩体上部由于富氧的酸性水的作用，溶液的 pH 值一般不超过5。在这样的介质里 $Fe(OH)_3$ 可以发生沉淀 (pH 在4就可沉淀)，$Fe(OH)_3$ 脱水而形成赤铁矿和针铁矿，在风化壳的上部形成铁帽。而 Co、Ni、Cu、Mn 等离子仍然溶于水中继续向下部渗透。当水溶液变到碱性时，Mn 同 Co、Ni 一起沉淀分别形成氧化物或含水硅酸盐，结果形成风化壳元素的垂直分带性。钴氧化成3价和锰一起集中在钴土矿中。此外，钴还可以被绿高岭石吸收，有时绿高岭石可含百分之几的钴。这样，钴经次生富集，在风化壳里可形成工业矿床。而 Ni 则大部分以类质同象的形式进入绿高岭石或形成含水的次生硅酸盐矿物——暗镍蛇纹石、镍绿泥石等。在硫化矿床氧化带中，钴从原生矿物析出形成水钴矿、砷酸盐和碳酸盐等次生矿物。

淡水中钴的含量为 0.03—10ppb 左右 (H. E. 霍克斯，1962)；地下水中 Co 的含量为 10 ppb (蛇纹岩地区的地下水)；取自南乌拉尔 Cu-Ni 硫化矿床的矿坑水中钴的含量为 1600ppm (Д. П. 马柳加，1952)；海水中钴的含量为 0.39ppb，Ni 为 6.6ppb，Ni/Co 比值

为 20（魏德波尔，1969）。从上列数据看出，地下水中钴的含量一般高于地面水，Cu-Ni 硫化物矿床的地下水最富含钴，水中钴的含量同 pH 值有密切的联系。虽然，蛇纹岩中钴的含量比石灰岩大百倍，但取自蛇纹岩和大理岩地区的碱性水，其钴的含量都是大致相同的，这表明在碱性水中钴几乎不溶。

Co(Ni、Fe、Mn) 在水中的存在形式主要是重碳酸盐 $Co(HCO_3)_2$，此外，还有硫酸盐和氯化物（仅出现在硫化矿床地下水中）。还原和酸性的介质条件以及溶解的 CO_2，能促进重碳酸盐的稳定性。相反，空气中的氧却能使重碳酸钴、重碳酸铁、重碳酸锰的氧化而迅速分解。地表水富氧，且通常 pH 在 7—8 之间，因此钴的重碳酸盐是不稳定的。这正是地表水中钴的含量低的原因之一。越来越多的资料表明，水中的有机物能促使钴和其它铁族元素的富集，毫无疑问，腐殖酸对钴的搬运起着重要的作用。

总的看来，河流和不大的封闭水体中，钴的含量基本上决定于岩石、土壤、土壤水及流向毗邻水体的地下水中钴的含量。据估计河水每年带入海洋中的钴有 50 万吨（马柳加，1952）。

土壤中钴的平均含量为 10ppm，产在蛇纹岩上部土壤中钴的含量高达 100—300ppm。在硅酸镍矿床扩散晕范围内的土壤中钴的含量变化在 100—360ppm 之间，Ni/Co 比值为 10。钴的这种异常含量是土壤测量地球化学找矿的重要标志。土壤中不仅存在稳定的钴（铁、锰）氢氧化物，而且 Ni、Co 还被土壤粘土矿物所吸附。不同类型的土壤中吸附 Co、Ni 的粘土矿物也不同（例如，黑土中有微晶高岭石、白云母和绢云母，在灰化土中主要有 SiO_2、高岭石、氢氧化铁、氢氧化锰等。由于粘土矿物对 Co、Ni 吸附具有选择性，因此造成每种类型的土壤具有不同钴的含量（黑土比灰化土中的钴高）和不同的 Ni:Co:Fe 比例关系。土壤中钴的含量对动植物的生长和人类的健康都有直接的影响。通过研究，土壤中 4—40ppm 的钴最为适宜。含钴低于 3—4ppm（甚至低于 0.1ppm）对生物的生存就发生有害的影响。研究证明牧草中钴的含量是土壤中钴的含量的良好指示剂。在贫钴土壤上生长的牧草含钴 0.02—0.07ppm，正常土壤牧草中含钴 0.03—0.43ppm。据密契尔的研究资料，土壤和牧草中钴的含量比率近乎常数，此外，土壤和牧草中 Co、Ni 和 Mn 之间的比率也近于常数。

在各类沉积岩中以粘土岩和页岩中钴的含量最高，而碳酸盐和砂岩中钴的含量最低（表 2-49）。Ni/Co 比值除碳酸盐之外十分接近岩石圈，说明碳酸盐中的钴明显贫化，这与海水中钴的低含量有关。海相铁锰结核中钴的含量比一般海相沉积岩明显偏高，有的含钴高达 2.58%（表 2-50）。其 Ni/Co 比值也明显地小于岩石圈和一般沉积岩，这说明在铁锰结核形成过程中钴较镍有明显的富集。不同海域 Ni/Co 比值也有明显地变化，这种变化与不同海域的沉积环境及物质来源密切有关。例如 Ni/Co 比值较小（即钴相对富集）的铁锰结核，其物质可能来自海底火山沉积。此外，生物的富集作用也有一定的影响，达德利（1976）发现太平洋和大西洋铁锰结核的有孔虫（Saccorhiza ramosa 和 Tolypammina uagans）的壳中 Fe、Co 明显富集，且 Fe 与 Co 存在很强的相关性。

根据文献资料，黄铁矿中 Co/Ni 比值是研究矿床成因的比较可靠的地球化学标志（A. 伯拉利亚等，1969）。对于火山成因的铁铜矿床，其黄铁矿中 Co/Ni 比值一般大于 5，甚至在 10 以上，它明显高于沉积矿床和热液矿床。例如意大利南托斯卡尼（Tuscany）地区，由海底火山喷发形成的块状黄铁矿矿床的黄铁矿中 Co/Ni 比值平均为 12—22，均

表 2-49 各类沉积岩中钴的含量及 Ni/Co 比值 (ppm)

(据涂里干和魏德波尔，1961；维诺格拉多夫，1967；魏德波尔，1969)

岩石类型 / 元素	页岩 (涂和魏)	砂岩 (涂和魏)	页岩+粘土 (维)	碳酸盐 (涂和魏)	深海沉积碳酸盐 (涂和魏)	粘土 (涂和魏)	岩石圈 (维)	海水 (魏)
Co	19	0.3	20	0.1	0.7	74	18	0.39ppb
Ni	68	2	95	20	30	225	58	6.6ppb
Ni/Co	3.6	6.6	4.8	200	42.8	3	3.2	17

表 2-50 海洋铁锰结核中的 Co、Ni 含量 (ppm) 及比值

(据克罗兰，1974)

元素	大西洋			太平洋			印度洋		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
Ni	1.41	0.019	0.297	2.37	0.161	0.722	2.01	0.167	0.510
Co	1.01	0.017	0.309	2.58	0.052	0.381	1.04	0.067	0.279
Ni/Co	1.4	1.12	0.96	0.92	3.1	2.03	1.93	2.49	1.83

方差为 7.1—10.9，而中、上新生带后期热液(改造海底火山喷发型黄铁矿)改造型的黄铁矿矿床，其黄铁矿中 Co/Ni 比值明显偏低，平均值为 1.3—4.7，均方差为 0.7—1.90。对于海相火山岩型的铁铜矿床来说，由于成矿机制不同，其黄铁矿中 Co/Ni 比值也有明显的不同(表 2-51)。从表 2-51 可以看出，按黄铁矿 Co/Ni 比值及其均方差可分为两组：于家堡子、拉拉厂、谢尔塔拉、白银厂属第一组，Co/Ni 比值为 5.33—17.35，均方差为 6.5—11.6；大红山、刘山岩、英阳关为第二组，Co/Ni 比值为 1.93—2.57，均方差为 0.4—1.3。前一组矿床在时空分布和成因上均与古海底火山活动有关，矿床的产出位置也严格受古火山机构

表 2-51 若干海相火山岩铁、铜矿床黄铁矿中 Co、Ni 含量变化和均方差及 Ni/Co 比值

(据王亚芬，1981)

矿床名称	样品数	Co 含量 (ppm)		Ni 含量 (ppm)		Ni/Co 变化范围	Ni/Co 平均值	Ni/Co 均方差	矿床成因类型
		变化范围	平均	变化范围	平均				
于家堡子钴、铜、铁矿床	12	5200—180	2836	400—50	167	43.3—1.4	17.35	11.6	变质火山气液混合岩化作用富集成矿
拉拉厂铜矿床	6	6100—1100	4767	2500—200	917	18.7—1.5	8.42	5.6	火山气液型铜矿床
谢尔塔拉铁矿床	18	6800—410	1873	2700—50	545	14—1.9	6.28	4.0	同　上
白银厂黄铁矿型铜矿床	10	560—30	161	190—10	65	24—0.5	5.35	6.5	火山气液型黄铁矿型铜矿
刘山岩黄铁矿型铜矿床	4	400—60	220	300—80	185	4—0.7	1.93	1.5	与次火山岩有关的热液充填矿床亦有认为是火山沉积矿床
大红山铜矿床	3	5000—220	2243	5800—83	2084	4.1—0.9	2.57	1.3	火山沉积型铜矿床
英阳关铁矿床	3	400—180	290	220—70	133	2.6—1.8	2.33	0.4	火山沉积型铁矿床

控制，属火山气液型铁铜矿床。后一组矿床成矿物质虽然与古海底火山活动有关，但矿化富集又主要受岩相古地理、古气候和古构造等因素控制，因而矿床成因属海相火山沉积矿床或后期热液改造型矿床。而成矿物质来源于古陆剥蚀区沉积成因的铁铜矿床中，黄铁矿 Co/Ni 比值更低，一般小于 1。因此，黄铁矿中 Co/Ni 比值还是研究成矿物质来源的地球化学标志之一。

植物灰中钴的丰度为 15ppm，Ni 的丰度为 50ppm，Ni/Co 比值为 3.3，接近于岩石圈（3.2ppm）和土壤中的 Ni/Co 比值。不同的植物有它自己的特殊习性，因而从土壤中吸取的微量元素也不同。表 2-52 列举了基本生活在同一气候条件下，未矿化地区土壤上不同类型植物中钴的含量。而生长在铜-镍硫化矿床之上土壤的植物，钴的含量可超过一般数量的 9 倍。如果钴过量，可造成植物中毒，产生生理上的变态（例如，叶片上出现白色死疤），这些特征都是生物地球化学找矿的良好标志。海生植物要算海藻类中钴的含量最高，平均为 0.25ppm（活体植物），Ni 为 0.3 ppm，Cu 为 0.28ppm，其钴的含量比海水高数千倍。Co:Ni:Cu 近于 1，与海水中 Co:Ni:Cu 的比值（1:2:10）也有显著差别，这说明海藻植物里钴比镍、铜有更大的集中。淡水中植物体的钴含量较海生植物低，在富 Fe、Mn 的植物里钴比镍含量高（Co:Ni = 2:1），地壳中一般 Ni > Co，这是生物作用中 Co、Ni 之间的比例明显被破坏的例子。

表 2-52 生长在无矿化地区五种类型植物的灰分中 Co、Ni 的平均含量（ppm）

（据卡依，1960）

元素＼植物类型	植物					
	草（地表以上部分）	其它草本植物（地表以上部分）	灌木（叶）	落叶树（叶）	针叶树（针叶）	平均值及总样品数
Co	10(30)	11(192)	10(76)	5(101)	<7(119)	9(512)
Ni	54(28)	33(226)	91(182)	87(209)	57(213)	65(858)

注：括号内为样品数。

表 2-53 人体和动物的 Co、Ni 含量（ppm）和 Ni/Co 比值及其与海水、植物和土壤的对比

（据 H. A. 施罗德，1973；维诺格拉多夫，1962；魏德波尔，1969）

元素＼项别	原始人	现代人	野生动物	海水	植物灰	土壤
Co	0.03	0.03	0.05—0.2	0.39ppb	15	10
Ni	0.1	0.1	0—2.2	6.6ppb	50	40
Ni/Co	3.3	3.3	11	20	3.3	4

从表 2-53 中可见，人体中 Ni/Co 比值与植物灰中 Ni/Co 比值大体相当，但明显小于海水中 Ni/Co 比值，这表明钴在人体中的含量相对提高（对 Ni 来说）。早在五十年代马柳加就提出在动物体中钴等于或大于镍的含量，甚至超过 Ni 的 2 倍。近年来的报道还没有看到动物体有如此高的钴含量。钴是维生素 B_{12} 的成分，还有驱脂作用，是动物（人体）生存所必需的微量元素。人体食物中大约必需 0.1ppm 的钴，缺乏钴将产生贫血、头昏、食欲不振，还表现为舌、口、咽部炎症及脊髓退化性病变等。食钴过多将产生中毒症，据研究，人对钴的最大忍耐量为 140ppm，中毒剂量是 490ppm。因此详细研究钴表生带的

地球化学，对于找矿、农、牧业区域规划和环境保护都具有重要的意义。

四、变质作用中钴的地球化学

肖(1954)对变质岩的测定表明，在泥质岩石的前进变质作用中不发生明显的活动，反映在含量上变化不大。随着变质作用的加深，温度增高，变质分异作用增强。长英质和镁铁质的分离导致钴在变质岩中的重新分配——在暗色组分多的岩石中含量增高，在以长英质为主的浅色岩石中趋于贫化（表 2-54）。卡尔等(1961)也发现，由于变质分异过程中长英组分的逸失和镁铁矿物增加，从页岩到片岩，其中钴的含量由 19ppm（55 个样品）增高到 40ppm（21 个样品），其中 Fe 的含量也相应从 3.9% 增加到 7.5%。

表 2-54　新罕布什尔地区(美)不同变质程度泥质岩石中钴的含量

（据肖，1954）

岩　　石	样品数	钴含量(ppm)
低变质泥质岩	9	16
中等变质片岩	20	19
高度变质岩类	30	18
条带状片麻岩(1)		
镁铁质条带	1	33
长英质条带	1	7
条带状片麻岩(2)		
镁铁质条带	1	16
长英质条带	1	11

在变质作用中钴在共生矿物之间的分配与变质程度关系不大（表 2-55）。据爱德等(1973)对加拿大新魁北克地区变质岩的研究，该地区角闪岩相岩石中平均含钴 13ppm，麻粒岩相中为 15ppm。莱利和肖(1967)对加拿大地盾 702 个副片麻岩、层间片麻岩、混合岩和含大量角闪岩包体的混染花岗岩的测定，得到的平均含量为 9.4ppm。

表 2-55　新斯科舍(加拿大)变质泥页岩中共存石榴子石和黑云母的钴含量（ppm）

（据徐里干和弗里，1962）

相　　带	样品数	石榴子石中钴的含量	黑云母中钴的含量
石榴子石	6	31.5	69.7
十字石	13	26.9	69.5
蓝晶石	3	27.3	74.7

第七节　镍

镍位于元素周期表第四周期第八副族中，它是铁系元素组最后一个元素。自然界中镍有五个同位素，其相对百分含量为：

Ni^{58}	Ni^{60}	Ni^{61}	Ni^{62}	Ni^{64}
67.88%	26.23%	1.19%	3.66%	1.08%

一、镍的地球化学特征

镍的主要地球化学参数如表 2-56，它的电子构型是 $3d^84s^2$，最外层两个电子很容易失去，故自然界中多形成 2+ 价离子。由于镍的 $3d$ 电子层有 8 个电子，接近于它的最大电子容量（10 个电子），$3d$ 电子很难失去，因此 3 价镍离子很少出现。在碱性溶液中，强氧化剂可将镍氧化到 4+ 价状态而形成含氧酸盐。

表 2-56　镍的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子密度（克/厘米³）	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度（ppm）
Ni	28	58.70	6.6	8.90	1453	2732	$3d^84s^1$	1.8	75
地球化学电价	原子半径[Å（12配位）]	共价半径（Å）	离子半径[Å（6配位）]	电离势（电子伏特）	还原电位（伏特）			离子电位	EK 值
1+，2+ 3+	1.246	1.15	0.69（+2） 0.62（+3）	7.633	$Ni^{2+}\longrightarrow Ni$，−0.23			2.90（+2）	2.18（+2）

镍与卤族元素可形成卤化物，其颜色依氟（淡黄）—氯（黄褐）—溴（暗褐）—碘（黑色）顺序加深。它们与碱金属可形成 $M^I[M^{II}X_3]$ 型或 $M^I_2[M^{II}X_4]$ 型络合物。

镍具有亲铁、亲硫双重性，但以亲硫性较强。

Ni^{2+} 的地球化学参数和 Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Mg^{2+} 十分相近，因此它们之间可以发生类质同像置换。镍在造岩矿物中主要和 Fe、Mg 进行等价类质同像置换进入铁镁硅酸盐矿物中。斜长石和似长石类中镍的含量甚微。铁镁硅酸盐中又以正硅酸盐橄榄石中含镍最高（图 2-33），这是因为橄榄石有较多的 2 价阳离子的八面体配位位置，有利于镍的进入。由图 2-33 可见，橄榄石中镍的平均含量为 0.402%（标准离差为 0.05%），这与耶托罗沃伊报道的 0.20—0.40% 很接近。辉石中镍的含量则明显降低。在岩浆结晶过程中，按照鲍温反应序列由早到晚镍的含量按橄榄石（0.4%）—斜方辉石（0.04—0.09%）—单斜辉石（0.02—0.05%）—角闪石（0.01%±）—黑云母（0.015%±）—斜长石（0.001%±）顺序降低。

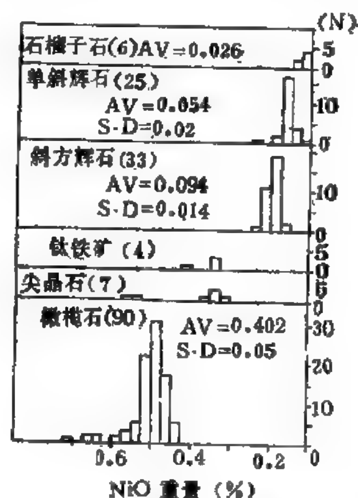


图 2-33　地幔橄榄岩中主要造岩矿物的 NiO 含量频率分布直方图（据沃基等，1971；波依德，1973；卡斯威尔，1968；弗利等，1974；茹罗等，1970；华爱特，1966；莫西等，1967）

镍明显有在早阶段橄榄石中富集的倾向。图 2-34 的计算结果表明，橄榄石成分的变化取决于 Ni-Mg 分配系数。在橄榄石分离

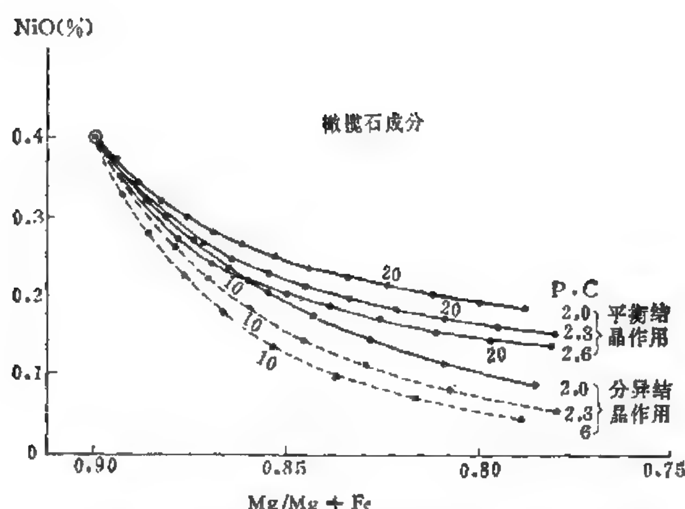


图 2-34 玄武质岩浆结晶过程中橄榄石成分的变化(据赫罗基萨托，1977)，
带圈的点是初始岩浆成分；点线表示平衡和结晶分异中橄榄石成分的变化；数字表示结晶作用程度；P、C 表示岩浆和橄榄石之间的 Ni-Mg 交换分配系数

结晶出 7—12% 以后，其中 NiO 含量降低一半。因此橄榄石 NiO 含量可作为玄武质岩浆结晶分异阶段的标志。该理论计算与实际的测定数据相一致，据华格等(1952)报道，早期结晶的橄榄石含镍 200ppm，后期结晶的富铁橄榄石中含镍仅 10ppm。

在副矿物中以络尖晶石类的矿物和磁铁矿中含镍较高，钛铁矿较低（例如，斯盖哎德侵入体的磁铁矿中含镍 300ppm，而钛铁矿中含镍 150ppm)。

由于镍具有强烈的亲硫性，在硫化矿物中异常集中。以钒钛磁铁矿为例，镍总量的 1/2—2/3 以类质同象的形式赋存于硫化矿物中。在硫化矿物中 Ni^{2+} 主要类质同像替代 Fe^{2+} 进入磁黄铁矿、黄铁矿和镍黄铁矿中。在镍黄铁矿中 Ni/Fe 比值最高为 1:1。镍在黄铁矿中的含量变化在十万分之几到千分之几之间。此外，镍还可以类质同像替代钴($Ni^{2+} \longrightarrow Co^{2+}$) 进入硫钴矿的晶格，镍最高含量可达 50%。

在热液期镍可以形成独立矿物(如辉砷镍矿 (NiAsS)、锑硫镍矿 (NiSbS)、红砷镍矿 (NiAs)、方钴矿 [$(Co, Ni)As_3$] 和辉镍矿等)。

镍的宇宙丰度为 4.57×10^4($Si = 10^6$)（卡梅伦，1967)。镍丰度的对数 log Ni = 8.07 (C. W. 阿伦，1973)。太阳气圈中镍的丰度为 4.465×10^4，铁为 1.173×10^5，钴为 1.379×10^3($Si = 10^6$)。Fe/Ni 比值为 2.62，Ni/Co 比值为 32.38 (阿伦，1961)。镍在各类陨石中的丰度反映了它的亲铁性(表 2-57)；铁-镍陨石中镍的丰度比石陨石高 6.36 倍。各类球

表 2-57 各类陨石中镍的丰度 (ppm)

陨石类型	FeNi 陨石 (海德，1957)	陨硫铁 (海德，1957)	球粒陨石 (维诺格拉多夫，1962)	陨石平均 (海德，1957)
镍丰度	85900	1.000	13.500	15680

粒陨石中镍的含量明显随铁含量增加而升高(表 2-58)。Fe/Ni 比值在 10.83—15.87 之间变化，该比值与铁陨石中 Fe/Ni 比值 (为 11) 大体相当。

从表 2-59 可见，镍的含量由地壳向地核迅速增加，地核中 Ni 的含量为地壳中的 500

表 2-58　各类球粒陨石中的 Ni、Fe 含量和比值

（据 J. R. 阿恩德，1969 和中国科学院贵阳地球化学研究所，1977）

元素＼陨石类型	高铁群球粒陨石 (11)	顽火球粒陨石 (7)	吉林球粒陨石H型 (3)	低铁群球粒陨石 (20)	碳质球粒陨石 (III) (14)	碳质球粒陨石 (II) (3)
Fe(%)	26.98	27.00	17.76	20.65	23.16	20.05
Ni(%)	1.91	2.10	1.64	1.31	1.46	1.43
Fe/Ni	14.21	12.85	10.83	15.76	15.87	14.

表 2-59　地球及其各圈层中 Ni、Fe 丰度和比值

（据黎彤，1975）

元素＼圈层	地　壳	上地幔	下地幔	地　核	地　球
Ni (ppm)	89	1500	2000	4.8×10^4	1.6×10^4
Fe (ppm)	5.8×10^4	9.5×10^4	9.8×10^4	8.2×10^5	3.2×10^5
Fe/Ni	651.6	63.3	49	17	20

多倍。Fe/Ni 比值由地壳向地核逐渐变小，说明镍比铁增长的幅度大。

地壳中镍的含量分布也是不均匀的，由大陆地壳(61ppm)向大洋地壳（140ppm）增高（利坦等，1970）。

月球不同岩石类型和土壤中镍含量如表 2-60。与陨石中镍含量对比，月岩中的镍比

表 2-60　月球中高地的不同岩石类型中镍的含量和某些元素比值

（摘自"月质学研究进展"，中国科学院贵阳地球化学研究所，1977）

元素及比值＼岩石	高地玄武岩	低钾佛拉摩洛玄武岩	中钾佛拉摩洛玄武岩	绿色玻璃	A-16 月壤	高钾佛拉摩洛玄武岩
Ni (ppm)	12	184	370	70	420	—
V/Ni	1.3	0.21	0.12	0.88	0.064	—
Ni/Co	1.2	8.4	11	0.24	12	—
Fe/Ni	2690	370	221	900	98	—

原始太阳星云中镍的丰度明显偏低，与拉斑玄武岩中镍的含量（114ppm）大体相当。

二、内生作用中镍的地球化学

（一）岩浆作用中镍的地球化学

各类岩浆岩中镍的平均含量见表（表 2-61）。

由下表看出，镍明显地聚集在超基性岩中，其镍的含量相当于酸性岩的 144 倍，而与地幔岩大体相当，这说明与镍成矿有关的超基性岩来自上地幔。因此，通常把镍看作地幔岩的特征性元素。

在各类岩浆岩(或硅酸盐矿物中)，NiO 与 MgO 明显地呈正相关关系(左藤，1977)，而与 Fe^{2+}/Mg^{2+} 比值呈负相关关系(图 2-35)。在岩浆递进分异结晶过程中，随着 MgO 含量的降低，SiO_2 含量的增高，镍的含量迅速降低。据左藤(1977)的计算，在 NiO 和 MgO

表 2-61 各类岩浆岩中镍的平均含量（ppm）

地　区	超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩	正长岩
德　国	3600	160	40	25	2—4
苏格兰	650	230	80	20	—
芬　兰	790	47	—	2—8	8
格陵兰	1000	150	20	—	—
美　国	—	160	15	10	6
世界平均值*	2000	160	55	8	4

* 维诺格拉多夫，1962。

含量分别是 0.0398% 和 11.3% 的初始岩浆中，只要分离结晶 6—7% 的橄榄石，岩浆中 NiO 含量就只剩下一半。因此，在岩体的不同结晶岩相带中，镍向晚期岩相降低。我国某含镍超基性岩是一极为典型的例子，这个岩体在结晶分异过程中依次结晶出：二辉橄榄岩—橄榄二辉岩—斜长橄榄二辉岩三个岩相，镍的含量顺序降低，分别为 0.08%—0.07%—0.06%。Ni/Cu 比值由 4.7 降到 4.01，Ni/Co 比值从 13.3 降到 3.3。镍的这一演化规律在火山岩分异演化系列中表现得也非常明显。大洋拉斑玄武岩中镍的含量为 110 ppm，由此而分异的碱性橄榄拉斑玄武岩中镍的含量仅 24ppm，降低 3/4 以上。再如大陆型的早期暗色岩中镍的含量为 110 ppm，由此分异形成的碱性橄榄玄武岩中，镍的含量降低到 68—30ppm。镍趋向于岩浆分异的早期阶段析出，可用晶体场理论来阐明(拉詹曼尼和纳尔赖特，1966)。

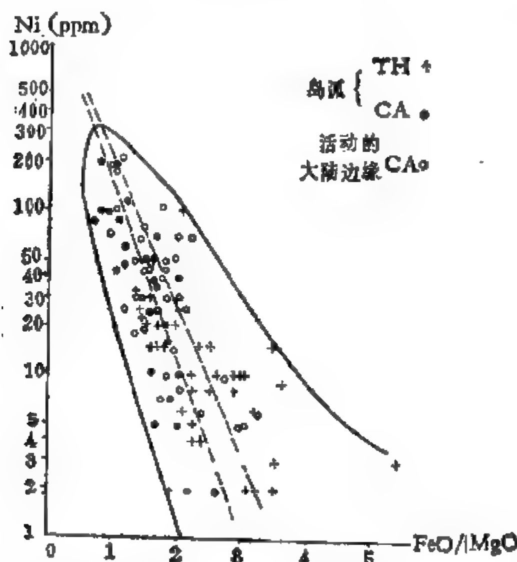


图 2-35 岛弧和大陆边缘活动带中非碱性火山岩的镍含量同 FeO/MgO 比值的关系（都城秋穗，紫滕文子，1976）

Ni^{2+} 具很有大的八面体晶体场稳定能（CFSE = 29.2）和八面体择位能（OSPE = 20.6），所以 Ni^{2+} 倾向富集于八面体配位位置中。在基性高的岩浆熔融体中，八面体位置的比例大。在基性程度低的岩浆熔融体中，八面体位置的比例降低。因此，倾向选择八面体位置的 Ni^{2+}，于岩浆结晶分异早期阶段析出。而随着结晶分异向后演化，岩浆熔融体的基性程度降低，而镍的含量也逐渐降低。

表 2-61 还可看到，世界各地超基性岩中 Ni 的含量变化较大，这在很大程度上反映了地幔岩元素分布的不均匀性。正是这个原因造成了镍矿床分布的区域性。

由于 Ni(Co) 具有强的亲硫性，只有在介质中硫砷等离子极缺乏时才进入硅酸盐矿物的晶格。因此，岩浆阶段镍要富集成矿，在镍含量一定的前提下，硫(砷)的逸度起着支配作用。如果岩浆熔融体中硫的逸度较高，超过了硫化物的溶度积时，含镍的硫化物熔融体

(或晶体)就可以在硅酸盐矿物晶出之前分离出来。在硫化物相中还集中了 Cu、Co、Fe、Ag、Mo、Pt 族元素等。硫化物熔融体最初呈细小分散的液滴，经重力分异作用，细小分散的液滴汇集聚成较大的颗粒，最后形成稠密浸染状，以致致密块状的硫化物矿石，这种硫化物的熔离作用发生在硅酸盐矿物结晶之前，避免了镍随硅酸盐矿物晶出而分散。因此，往往熔离出大型的铜-镍硫化矿床。镍的这种成矿作用，通常称为深部熔离作用。

B. J. 斯金纳和 D. L. 派克(1969)报道了他们对(1963 年 8 月)夏威夷基劳雅火山爆发的熔岩流观察和研究的结果，在熔岩冷却的晚阶段，他们直接观察到自分异残留的硅酸盐熔融体中产生和分出了不混溶的硫化物熔融体，第一次以自然界的事实证明了硫化物熔融体从岩浆中熔离的可能性。据他们的测定得到，发生硫化物熔融体熔离作用的温度为 1065℃，硫的含量为 0.038%，这时开始从硅酸盐熔融体中分离出硫化物熔融体，随后又从富硫化物的熔融体中沉淀出富铜的磁黄铁矿固溶体或单硫化物固溶体。

实验证明，岩浆熔融体中，Ca、Al、Si、Na、K 的组分浓度增高，能降低硫化物的溶解度，导致硫化物熔融体的熔离作用的发生。随着岩浆结晶分异作用向后演化，Mg、Fe 含量降低，Ca、Al、Si、Na、K 组分增高。此外，岩浆晚期温度降低硫的活度增加，这些因素共同促使晚期熔离作用的发生。

Ni 及 Cu、Co 在硅酸盐熔融体和硫化物熔融体之间的分配，取决于分配系数 K_D：

$$K_D = \left[\frac{Me}{Fe}\right]_{硫化物熔融体} \Big/ \left[\frac{Me}{Fe}\right]_{硅酸盐熔融体}$$

V. 拉詹曼尼和纳尔赖特(1978)根据实验资料分别计算了 Ni、Cu 和 Co 在基性程度不同的岩浆与硫化物熔融体间的分配系数，并用外推法求出 Ni 和 Cu 在超基性岩浆与硫化物熔融体间的分配系数(表 2-62)。

表 2-62　不同基性程度岩浆熔融体中 Ni、Cu、Co 的分配系数

岩性 元素	安山岩浆	玄武岩浆	橄榄玄武岩浆	橄榄岩浆*
	1255℃	1255℃	1325℃	1255℃
Ni	59	42	34	18
Cu	34	35	48	75
Co	—	15	—	—

* 外推数据。

由分配系数可以清楚地看出，在硫化物熔融体和硅酸盐熔融体之间，Ni、Co、Cu 都倾向在前者中富集，其中 Ni 和 Cu 较 Co 富集的倾向大得多。

如前所述 Ni 的含量随着岩浆基性程度的降低而降低。而 Cu^{2+} 则不然，它的分配较少受岩浆中八面体与四面体位置比例的影响，它的分配系数随岩浆成分的变化也较小。因此，在硫化物熔融体中铜的含量变化较小。硫化物熔融体中 Cu/(Cu + Ni) 比值与岩浆中 MgO 的百分含量呈反消长关系(图 2-36)。图中 Ni、Cu 的含量是拉詹曼尼等用 Ni、Cu 的分配系数和含矿岩体中 Ni、Cu 的含量(代表硅酸盐熔融体成分)计算出来的，这种理论上的计算数据作出的曲线与根据各矿床的矿石和含矿岩体实际资料编制的曲线十分相似(图 2-37)。

岩浆结晶作用的末期，残余热液中挥发分和硫逐渐浓集，这种挥发性硫可以夺取已固

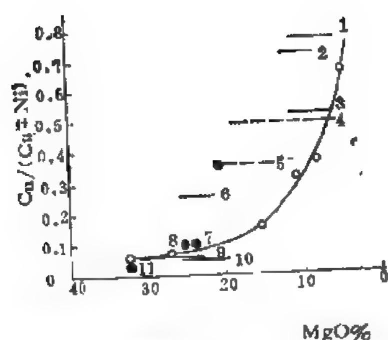


图 2-36 硫化物熔融体中 Cu/(Cu + Ni) 比值(计算值)与岩浆熔融体中 MgO 重量百分含量的关系曲线(据腊季曼尼和纳尔德里特，1978)

1——德卢思(美)；2——诺里尔斯克(苏)；3——斯蒂尔沃特(美)；4——萨德伯里(加)；5——佩钦加(苏)；6——阿比蒂比；7——孔巴尔德；8——亚历佐；9——戈尔德菲尔兹；10——曼尼托巴(加)；11——波斯弗伦斯

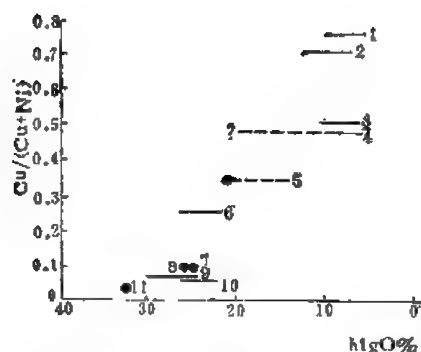
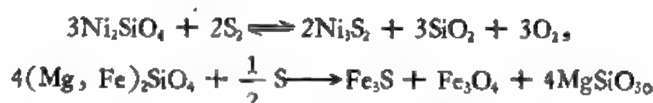


图 2-37 硫化矿石的 Cu/(Cu + Ni) 比值与其母岩浆熔融体或母岩中 MgO 重量百分含量的关系(矿床名称同图)(据纳尔德里特和凯布里，1976)

结的超基性岩中硅酸盐矿物中的镍和铁，形成铁-镍硫化矿床(A. J. 纳尔赖特，1966)，这种成矿作用称为硫化作用。硫化作用的依据有：1）矿床地质标志，主要表现为硫化物交代硅酸盐矿物(主要是辉石和橄榄石)。A. J. 纳尔赖特报道过硫化物交代橄榄石晶隙的辉石形成了所谓网状构造。叶利谢夫研究了苏联某些 Fe-Ni 硫化矿床也发现在岩石受矿化的各部分，常见硅酸盐矿物被交代，尤以辉石被硫化物交代者最为常见。2）实验研究表明，高温气态的硫能同硅酸晶格中的 Ni、Co、Fe 等发生反应形成各种硫化物(G. 库勒鲁德和约德，1963、1964)：



$$3Ni_2SiO_4 + 2S_2 \rightleftharpoons 2Ni_3S_2 + 3SiO_2 + 3O_2,$$

$$4(Mg, Fe)_2SiO_4 + \frac{1}{2}S \longrightarrow Fe_3S + Fe_3O_4 + 4MgSiO_3。$$

由于 Ni 的亲硫性大于 Fe 的亲硫性，所以当硅酸盐(主要指超基性、基性岩)发生硫化作用时，首先夺取硅酸盐矿物中的 Ni，其次是 Fe，而形成硫化物。结果硫化物中 Ni/Fe 的比值将高于硅酸盐中 Ni/Fe 的比值。

A. J. 纳尔赖特曾设想，当不含硫的超基性岩浆侵入于富黄铁矿的地层时，在侵入体的热力晕圈内，黄铁矿将分解为磁黄铁矿，而放出原质量 1/4 的硫。硫将在浓度梯度的作用下自由地移向侵入体的方向，与硅酸盐(矿物或岩浆)反应，形成镍铁硫化物。

从以上的叙述不难看出，镍在岩浆熔融体中的演化乃至聚集成矿都与岩浆的化学成分存在着密切的内在联系。因此，含镍矿的岩体和不含镍矿的岩体具有不同的岩石化学和地球化学特征：1）含矿岩体具有较高的 M/F 值*(一般 4—5)；2）含矿岩体多半具有较高的M值(60—80)，较低的 A + C 值(小于 14)，表明暗色矿物含量高，铝硅酸盐含量低；3）含矿岩体多半具有较高的 fo′(78—82)值，较低的 Cs′/fo′ 值(0.03—0.11)，说明暗色矿物富镁贫钙铁；4）含矿岩体 n/k 值较低(2.4—3.7)，当 A 值相近时，n/k 值低则一般含矿性好，这是由于钾离子势较 Na 离子势小，能残留下来与硫和结构水一道成

* 岩石化学参数，系库兹涅佐夫方法计算.

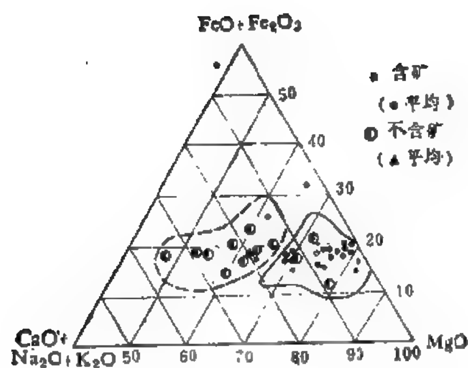


图 2-38 $MgO-(Fe_2O_3+FeO)-(CaO+Na_2O+K_2O)$ 关系图

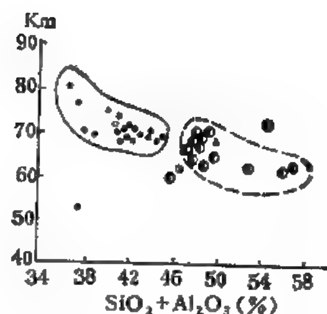


图 2-39 $km-(SiO_2+Al_2O_3)$ 关系图

●含矿(○平均值) ×不含矿(▲平均值)

表 2-63 某些含镍和不含镍岩体中成矿元素的富集系数（K）值和 $H_2O^{(+}$ 的含量

地区	岩石	矿化与否	分析数	K							$H_2O^{(+}$ %
				Ni	Co	Cu	Cr	Ti	Zr	S	
未变质和轻微变质岩石											
科拉半岛	基性	不含 Ni	300	0.8	0.6	0.8	1.2	0.05	—	0.05	0.09
		含 Ni	610	2.1	1.3	0.8	1.2	0.3	—	1.1	2.13
	超基性	不含 Ni	150	1.0	0.6	1.7	1.3	0.05	—	0.06	2.38
		含 Ni	560	2.3	1.0	5.1	0.9	0.3	—	0.6	4.03
近贝加尔北部	基性	不含 Ni	98	1.3	0.4	0.9	1.3	0.02	—	0.07	1.16
		含 Ni	244	5.9	2.5	0.9	2.7	0.03	—	0.10	3.55
	超基性	不含 Ni	24	0.6	0.5	1.1	1.4	0.15	—	0.01	0.72
		含 Ni	168	1.4	0.7	2.1	0.6	0.08	—	0.06	2.33
诺里尔斯克	基性	不含 Ni	50	1.2	1.2	0.9	1.3	1.4	0.7	0.3	—
		含 Ni	234	1.9	1.1	2.7	3.9	0.8	0.2	1.0	—
沃罗涅什	基性	不含 Ni	19	0.1	0.5	1.0	2.6	—	—	—	—
		含 Ni	16	1.3	2.7	1.2	5.3	—	—	—	—
强烈变质的岩石											
沃罗涅什	超基性	不含 Ni	59	0.1	0.31	1.68	0.61	0.03	—	1.10	—
		含 Ni	716	0.28	0.38	1.87	0.98	0.06	—	1.57	—
近贝加尔北部	超基性	不含 Ni	8	0.40	0.10	0.07	0.3	0.007	—	0.02	—
		含 Ni	88	0.95	0.46	1.60	0.60	0.064	—	0.06	—

为矿化剂参与成矿作用；5）含矿岩体 Ni 和 S 含量高。此外，在 $MgO-(Fe_2O_3+FeO)-(CaO+Na_2O+K_2O)$ 关系三角图上以及 km（成 kf）*-$(SiO_2+Al_2O_3)$ 关系图中，含镍

* $km=MgO\times100/Fe_2O_3+FeO+MgO$;
$kf=(Fe_2O_3+FeO)\times100/Fe_2O_3+FeO+MgO$.

矿和不含镍矿超基性岩各占独立的区域，两者被明显的区分开来(图 2-38；图 2-39)。

含镍矿的岩体，镍及其伴生的成矿元素和挥发分含量有明显的不同（表 2-63)。表 2-63 可见，含矿岩体中 Ni、Co、Cu、S 的富集系数K和结构水的含量都明显增高。在强变质的条件下，Ni、Co 的K值急剧下降，但含矿岩体仍比不含矿岩体高。

另据Ю. И. 谢尔金纳(1970)对硼同位素的研究资料，苏联科拉半岛许多含镍的超基性岩体 B^{11}/B^{10} 比值低，而无镍矿的岩体 B^{11}/B^{10} 比值高，因而他提出 B^{11}/B^{10} 比值可作为预测成矿岩体的标志之一。

（二）热液作用中镍的地球化学

经过岩浆熔离作用之后，饱含挥发分的残余热液中仍富含硫化物和部分镍，这种溶液粘度小，流动性大，容易向岩体的边部或近矿围岩渗透或充填，使岩体或围岩发生热液蚀变作用。蚀变强烈时可完全改变基性-超基性岩原来的面貌。常见的蚀变作用有蛇纹石化、滑石化、次闪石化、绿(黝)帘石化、绿泥石化和碳酸盐化，这些蚀变作用使原来 Fe、Mg 硅酸盐矿物晶格中的Ni发生重新分配或转移，致使纯橄榄岩中 NiO 的含量降低了一半多，也就是说蛇纹石化把 Ni 从铁镁硅酸盐的晶格中萃取出来转入成矿溶液。计算表明，NiO 含量的降低与岩石的体积增大或者比重降低有关。例如纯橄榄岩的比重一般为 3.46，而蛇纹岩的比重是 2.6，其比重之比为 1.34，与橄榄石中镍的含量（NiO 0.34%）和蛇纹石中镍的含量（NiO 0.22%）之比十分相近。因此，蚀变前后镍含量的变化系数（S）可以近似地用对应岩石的比重之比来表示，即 $S = D/D_1$*。根据重新形成的岩石比重 D_1 的变化，可以分为三种情况：1）$S \approx D/D_1$ 这种情况表明变质过程中没有发生镍的带进和带出，仅仅在重新形成的矿物中间进行重新分配；2）$S > D/D_1$表明镍被带出或者其它组分被带入；3）$S < D/D_1$ 表明带入了镍或其它组分被带出。但是，超基性岩水化作用（蛇纹石化、次闪石化等）往往导致橄榄石、辉石中 Ni 的带出。

含矿热液在压力梯度的作用下向岩体的边部或捕虏体等软弱部位运移，也能沿着早期形成的矿物颗粒间隙成围岩的裂隙以及矿物解理充填交代。形成高温贯入型不规则的细网脉和小透镜体状的镍矿床，叠加在已形成的其它类型的矿床中。当含矿热液迁到化学性质活泼的大理岩夹层，捕虏体以及近矿大理岩围岩时，可产生接触交代作用，形成规模不大，形状极为复杂的夕卡岩型含镍的多金属矿床。矿物组合以黄铜矿、磁黄铁矿、黄铁矿、紫硫镍矿为特征。温度进一步降低(中、低温阶段）S、As、Ni 进一步聚集，形成针镍矿，辉砷镍矿，紫硫镍矿等 Ni 的独立矿物，还伴生了典型的热液作用的亲硫元素：Se、Te、Au、Ag、Pt 族元素等。它们之间的关系详见 Pt 族元素一章。

热液演化的基本特征是 S、As、Ni 离子浓度逐渐增加，Fe 离子浓度逐渐减少，Cu 离子浓度趋于稳定，矿石是在强还原条件下或 H_2S 强烈的影响下，即硫分压猛烈增加的情况下形成的。

从以上的讨论可以看出，内生作用中镍有三次富集，其中主要的富集阶段是早期岩浆熔离作用和晚期岩浆熔离作用，而热液作用仅仅使 Ni 再次富集提高矿床的工业价值。不同成矿阶段也形成不同的矿物组合。

---

* S——镍的含量变化系数；D、D_1 分别为蚀变前后岩石的比重。

三、表生作用中镍的地球化学

镍的硫化矿体在表生带随着 Eh 值的变化镍经历了如下的地球化学过程(图 2-40)。在深部(Eh 值低)发生镍黄铁矿的紫硫镍矿化，释放出 Ni 和 Fe^{2+} 离子，释放出来的 Fe^{2+} 离子主要以菱铁矿的形式沉淀下来。交代镍黄铁矿的紫硫镍矿(vpn)能保持原有的块状八面体裂开面，而交代磁黄铁矿的紫硫镍矿(V_{Po})呈边缘羽状共生体出现。交代磁黄铁矿(V_{Po})的数量一般是受镍黄铁矿被 vpn 交代而释放出来的镍的数量控制。因此，两种结构不同的紫硫镍矿的比例就成为衡量原生矿石中磁黄铁矿与镍黄铁矿比值的尺度。图 2-40 表明交代磁黄铁矿的紫硫镍矿的分子比值约等于原生镍黄铁矿的 1/3。当 Eh 值较高时，残余的磁黄铁矿氧化形成黄铁矿和白铁矿，这两种矿物有时具有胶状结构。表生紫硫镍矿和黄铁矿组合中，可能还含有一些原生的黄铁矿和黄铜矿。在地下水面以下较还原的环境中，上述硫化物(包括表生紫硫镍矿和黄铁矿组合)都是稳定的，而在地下水面以上

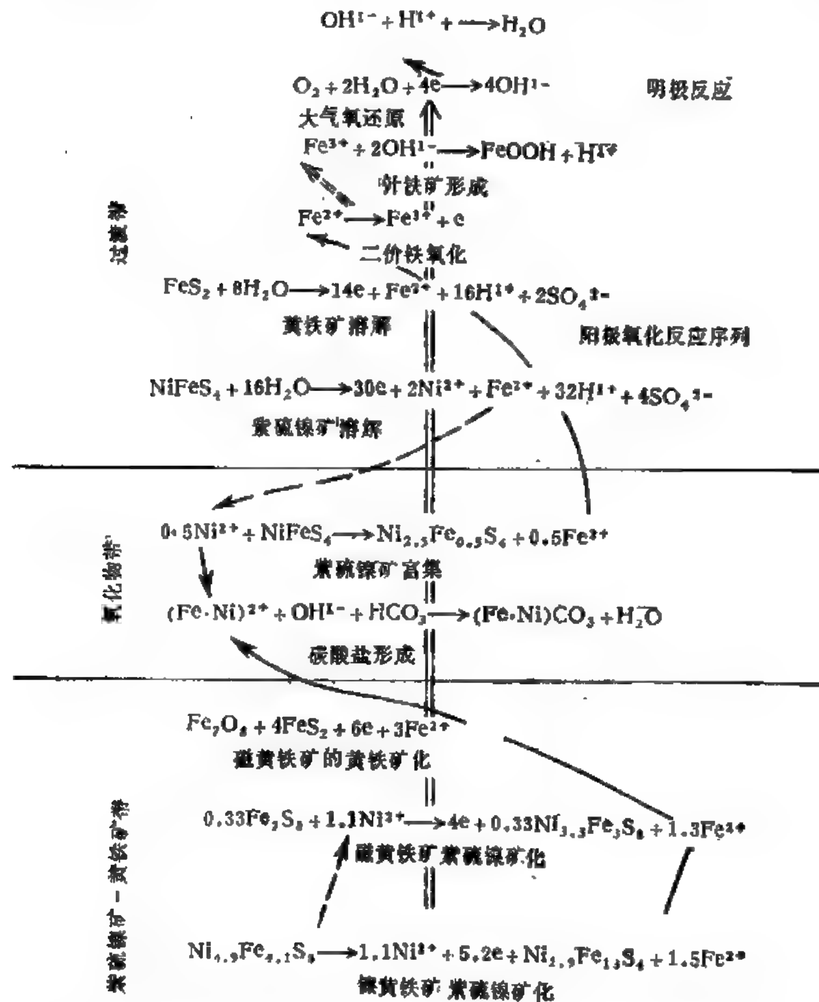


图 2-40 镍硫化物矿体表生作用发生的电化学反应及其相互关系
(据 C. H. 布拉恩和安德鲁，1977)

Eh 值更高条件下，所有的硫化物都分解形成铁的氧化物和含水氧化物沉淀，淋滤出来的镍离子渗透到地下水面以下，交代紫硫镍矿中的铁，或者形成表生的针镍矿，从而提高了矿石的品位。风化淋滤之后形成的镍-铜铁帽仍保留特有的元素组合以区别于其它硫化矿床的铁帽(表 2-64)。

表 2-64 西澳的镍-铜铁帽的化学成分 (ppm)

(据伯兰等，1977)

镍铁帽类型 \ 元素	样品数	数值类型	Ni	Co	Cu	Zn	Fe%	Mn	Cr	As	Te	Pd	Pt
镍铁帽	16	平均值	9200	300	2600	30	40	500	800	220		1.1	0.35
镍铁帽(硅质)	5	平均值	2600	110	580	54	5	110	580	—	—	—	—
镍铁帽*	33—47	中间值	7000	260	1500	85	17	—	1150	23	0.95	—	—
可能为镍铁帽	10—30	中间值	3200	740	600	50	55	—	900	30	1.6	—	—
红土化超基性岩*	37—48	中间值	1300	140	100	90	8	—	2300	45	0.005	—	—

* 表示样品不是采自一处。

表 2-64 可见，Ni-Cu 铁帽中 Ni、Cu、Pd、Pt 含量高，Cr、Mn、Zn、Pb 含量低，Co、As 变化较大。

富镍的铁镁硅酸盐水解之后变成"硅镁镍矿石"(实际上是许多富镍的含水硅酸盐)，最高含镍量达 21%，一般是 5—13%。例如新喀里杜尼亚产出的硅镁镍矿石平均含有 7.1% 的镍。Ni在海水(盐度 35‰)的含量为 6.6ppm (K. H. 魏德波尔，1969)，Ni 主要呈 Ni^{2+} 离子状态(有时还形成 $NiSO_4$)。天然水中的 Ni 也很低，一般是 0.2ppb，最高也不过 10ppm。因此，一般沉积岩中 Ni 是很低的，例如，碳酸盐中 Ni 的平均含量为 20ppm，砂岩中仅为 2ppm，深海沉积物中为 30ppm (A. П. 维诺格拉多夫，1962)，低于岩石圈 Ni 的丰度。由于外生作用中 Ni 的迁移和硫及有机质存在十分密切的关系，在含有硫化物的碳质页岩和粘土中 Ni 的含量大大增加。我国华南下寒武统黑色页岩系的黑色条纹状泥质硅质岩中含 Ni 230ppm (范德廉，1973)，比现代浅海粘土沉积还高。K. B. 克劳斯科夫(1955)和 D.F. 达维德桑(1961)的资料表明，黑色页岩中镍的含量分别是 20—300ppm 和 50—540ppm。

陨石尘埃可能是深海沉积物中 Ni 的来源之一。从深海沉积的红色粘土中，偶而可以观察到球状铁和陨石球粒，这便是有力的证据。如果进一步系统准确地测定 Ni 和 Pt，可以阐明一部分来自地球以外的物质性质。

由于 Ni 的强亲硫性，一般在 Fe、Mn 氧化物矿石中 Ni、Co 含量都很低，常低于岩石圈上部 Ni、Co 对 Fe、Mn 的比率。但林格仑的报道有些例外，里阿斯铁矿石的某些层位含 Ni 高达 200ppm，Co 的含量在 50—1000ppm 之间。恰可苏史等的资料，锰矿石含 Ni 3000ppm，而在太平洋的铁锰结核中 Ni 高达 6700 ppm (别兹鲁科夫，1970)，这可能与火山沉积物有关。

镍在土壤中的丰度为 40ppm(变化在 10—1000ppm)，主要呈正价离子，大部分以分散状态存在于土壤中硅酸盐的结晶格架中；另一部分以离子吸附状态存在于硅酸盐矿物中。镍在酸性溶液中易溶。当 pH=2.5 时，以醋酸萃取土壤中的 Ni，大致可萃取土壤中

总镍量的3—5%(文契尔)。在pH = 6.8时，Ni的水化物出现。戈尔德施密特(1954)指出，矿物质土壤中约含 Ni 2.0×10^{-3}%，而在同样的土壤腐殖质灰分中Ni约为1×10^{-2}%。显然，Ni优先富集在土壤的腐殖质层中，即有机质将其固定。

毫无疑问，镍在土壤中的含量与形成土壤原岩的 Ni 含量有关，例如花岗岩上部的土壤只含有痕量的 Ni，闪绿岩上部的土壤含 Ni 3×10^{-5}%，蛇纹岩上部的土壤含镍5×10^{-1}%(A. П. 维诺格拉多夫，1950)。土壤中 Ni/Co 的比值近似于10—20。

Ni 的可溶盐是有毒的，因此，可溶性镍过量则影响土壤肥力，植物也因镍过量引起叶片的花斑病和无花瓣。在富镍的超基性岩上部的土壤中，经常生长嗜镍的植物，例如，蛇纹岩上部的土壤中生长矮生性松树灌木、苔藓、地衣类、蕨类、月桂类、紫草类等，它们不仅能从土壤中吸取足够量的钙，同时，还可以忍受高含量的 Ni 和 Cr。有些植物异常富含镍，例如产在新西兰的灌木 *Hybanthus floribundus* 树叶(干燥的)中Ni的最高含量为10%(B. C. 塞弗鲁，1973)。

据美国对许多样品分析的结果，某些植物灰中 Ni 的含量如下 (ppm)：

草类 （地面）	其它植物 （地面）	灌木 （叶）	阔叶树	针叶树 （针叶）	平均值
54	33	91	81	57	65

由于植物中Ni的含量较高，因而煤灰中的Ni含量也比较高，一般为320ppm(P.兹博维克,1964)，最高的Ni含量有几千ppm。南威尔士的煤灰中含Ni最高达10.3%，英格兰产出的镜煤灰中含有7800ppm的Ni，煤层中亦常见有针镍矿(NiS)及硫钴矿[$(Co、Ni)_3S_4$]。

人体中Ni的含量为0.1ppm，它能激发酶的活性。在激素作用和生物大分子的结构稳定性上以及一般的新陈代谢过程中都包含有镍，但是，能否为人体所吸收还不十分清楚。人体中镍过量会使人头发变白，吸人了四羰基镍 [$Ni(Co)_4$]，会引起中毒症状，出现肺出血，浮肿，脑白质出血，毛细血管壁脂肪变性并发生呼吸障碍和呼吸系统的癌症。

四、变质作用中镍的地球化学

肖(1954)的资料曾表明在泥质岩石的前进变质作用中镍的活动性不大(表2-65)。条带状片麻岩样品的镁铁质条带和长英质条带对比分析表明，前者镍的含量是后者的3—10倍。在变质过程中随着交代作用和部分熔融的发生，镍趋于在相对惰性的难熔组分中富集。根据涂里干和卡尔(1960)的研究，55个页岩样品的平均含镍量为71ppm，含铁3.9%，21个片岩样品的平均含镍量为114ppm，含铁7.5%，这表明镍含量与岩石中镁铁质组分的多寡密切相关。在混合岩化阶段，由于岩石中镁铁质组分和长英质组分的分离可使镍产生相应的分布不均匀性。

对加拿大新斯科舍地区的研究表明，在泥质岩石的前进变质作用期间，镍与钴一样，在共存矿物之间的分配与岩石的变质程度无关(表2-66)。

肖等研究者(1967)曾对加拿大前寒武纪地盾广大区域内的变质岩，岩浆岩和沉积岩进行了组合样和单个样品的大量分析 ($N = 8512$)，得出加拿大地盾镍的平均丰度为19ppm。其中各地的板岩、片岩和富云母片麻岩的平均镍含量为35—55ppm；花岗石类、花岗片麻岩和长石砂岩类(arkoses，主要含长石和石英)中镍的含量较低，平均为7—29ppm。

表 2-65 新罕布什尔地区(美)不同变质程度泥质岩石中的镍含量

(据肖，1954)

岩 石	样 品 数	镍含量 (ppm)
低变质泥质岩	9	76
中等变质片岩	20	64
高度变质岩类	30	57
条带状片麻岩(1)		
镁铁质条带	1	100
长英质条带	1	10
条带状片麻岩(2)		
镁铁质条带	1	72
长英质条带	1	25

表 2-66 变质泥页岩中共存的石榴子石和黑云母中镍的含量 (ppm)

(据涂里干和弗里，1962)

相 带	样 品 数	石榴子石镍含量	黑云母镍含量
石榴子石	1	10	189
十字石	18	10.9	116
蓝晶石	3	7.7	141

在该区域所有类型岩石中 Mg-Cr-Ni-Ir-Au 的含量之间都呈正消长关系。

第三章 稀有稀土元素

第一节 锂

锂是戴里(1817)所发现的，它位于元素周期表第二周期第一族，属碱金属元素族。自然界中锂有两个稳定同位素，其相对丰度分别为 Li^6 7.40—7.52%， Li^7 92.48—92.60%，Li^7/Li^6 = 12.51±1.75（1968），12.2（1965），Li^6/Li^7 = 0.08182（1965）。此外，已知放射性同位素 Li^5 具有很短的半衰期，Li^8 半衰期为 0.84 秒，Li^9 为 0.17 秒。

一、锂的地球化学特征

锂的地球化学参数如表 3-1。

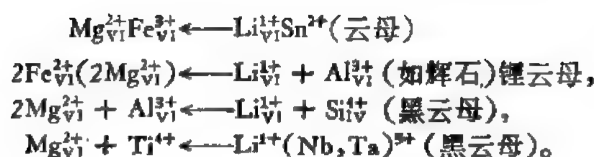
表 3-1 锂的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Li	3	6.94	13.1	0.534	179	1317	$1s^2 2s^1$	0.95	20
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
1+	1.520	1.336	0.68	5.39	$Li^{1+} \longrightarrow Li$, −3.045			1.47	0.55

锂的电离势低，外层电子易失去而成 1 价阳离子。锂是典型的新岩元素，在许多硅酸盐矿物中均有分布，地壳中锂除以类质同象形式出现外，可以形成独立的锂矿物。自然界中锂的矿物共有 100 多种，其中 30 多种锂矿物中 Li_2O 含量在 1% 以上，其它含锂矿物中 Li_2O 含量都在 1% 以下。在 30 多种含锂较高的矿物中，硅酸盐占 67%，磷酸盐占 21.2%，其它为卤化物、氧化物和硼酸盐。硅酸盐矿物中以架状硅酸盐为主，常见的锂矿物有透锂石，含 Li_2O 2—4%，锂辉石约 8%，锂霞石 8%，锂云母 3—5%，磷锂铝石 22%，磷锂石 8—10%。香花石 5.8%，锂冰晶石 11.5—12%，硼铯铷矿 7.8%，锂绿泥石 0.8—4.3%，透锂长石 2—4.1%，锂蓝铁矿-磷锂矿 5.51—8.62%，磷酸锂 3.71%。

由于锂的离子半径较小（0.68 Å），与镁（0.66 Å）、铝(0.51 Å)、铁（0.74 Å）等离子半径相近，因此在铁镁硅酸盐或铝硅酸盐矿物中可以形成类质同象置换。 利用元素在周期表中的位置可连成如下地球化学星(图 3-1) 以表示锂与其它元素的类质同象关系。

由于锂与镁的结晶化学性质相似，因此能在自然界镁铁硅酸盐矿物中广泛产生类质同象置换，但由于彼此之间电价不相等，经常成异价类质同象方式进行：



$$Mg^{2+}_{VI}Fe^{3+}_{VI} \longleftarrow Li^{1+}_{VI}Sn^{4+}\text{(云母)}$$
$$2Fe^{2+}_{VI}(2Mg^{2+}_{VI}) \longleftarrow Li^{1+}_{VI} + Al^{3+}_{VI}\text{(如辉石)锂云母,}$$
$$2Mg^{2+}_{VI} + Al^{3+}_{VI} \longleftarrow Li^{1+}_{VI} + Si^{4+}_{IV}\text{(黑云母),}$$
$$Mg^{2+}_{VI} + Ti^{4+} \longleftarrow Li^{1+}(Nb,Ta)^{5+}\text{(黑云母)。}$$

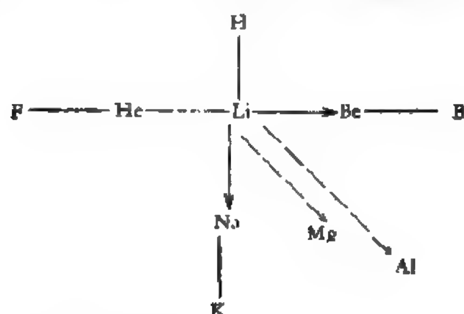


图 3-1 锂与其它元素的类质同象关系

此外锂与镁的类质同象置换还可以通过阴离子(如氟置换氧来实现)。



$$MgO \longleftarrow 2LiF\text{ (云母),}$$

在云母中锂置换六次配位的镁,同时发生氟置换氧或 $(OH)^{1-}$ 来补偿电价。 由于 MgO 与 LiF 结晶构造同属于 NaCl 型,因此上述类质同象在云母及锂云母中很易发生。 当成矿溶液中 LiF 含量高时可以形成锂云母,或其它氟化物。

锂和铝离子半径相差 25—26%，故可以形成类质同象置换。白云母中六次配位的铝可以为锂所置换,同时产生四次配位的铝为硅所置换,其方式如下:



$$Al_{VI} + 2Al_{IV} \longleftarrow Li_{VI} + 2Si_{IV},$$

上述方式在电价上可以得到补偿而能量上是有利的,此外还可按下式进行:



$$2Al_{VI} + 3Al_{IV} \longleftarrow 3Li_{VI} + 3Si_{IV}。$$

上述类质同象中锂主要代替铁镁硅酸盐中六次配位的镁或铝，几乎所有镁铁硅酸盐矿物中都含锂的类岭矿物如：电气石-锂电气石;脆云母-锂白榍石；绿泥石-锂绿泥石；胶岭石-锂胶岭石;蜡蛇纹石-锂蜡蛇纹石。在不同镁铁硅酸盐矿物中锂代替镁的能力不相同,岛状硅酸盐中锂含量较低,而层状硅酸盐则较高,这与矿物的结晶构造及补偿电价的离子浓度相关。例如橄榄石中锂含量为 2—15ppm，在角闪石中尽管镁的含量较高,但锂并不在角闪石中富集，Li/Mg 比值只有岩石中的 1/10，相反锂可以在层状硅酸盐黑云母中富集，Li/Mg 比值比岩石大 2.5 倍。因此黑云母是浓集与携带锂的主要矿物，上述锂在不同矿物中置换能力的差异与结晶构造有密切关系,因为正硅酸盐（如 $MgSiO_4$）中异价类质同象时电荷补偿比较困难,而层状硅酸盐中具有(水镁石)层构造,镁在八面体中与 4 个氧及 2 个 $(OH)^{1-}$ 联结故锂在云母中易于产生置换,而正硅酸盐中则较困难。

辉石偏硅酸盐的结晶构造对锂类质同象是有利的。在自然界中存在有含锂辉石及锂辉石,在伟晶岩中分布较广,其置换方式如下:



$$2Mg^{2+} \longleftarrow Li^{1+} + Al^{3+}$$

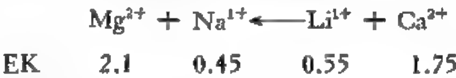


EK 2.1 0.55 4.95

这个交代方式在能量上是有利的，因此能形成十分稳定的构造。但在普通辉石中锂的含量较低，这可能与矿物的键性有关，H. 拉姆别尔格（1952）认为硅酸盐中阳离子与氧之间的离子键随着硅氧四面体聚合程度的增加而加强，因此云母比辉石有更强的酸根。当

我们比较锂与镁的电负性(锂 = 0.95，镁 = 1.2)时，可见锂是较强的阳离子，据上述二个原因，就可知道锂将力图与云母中的酸根相结合。

在角闪石中可假设以另一种类质同象方式置换：



$$\begin{array}{lcccc} & Mg^{2+} & + Na^{1+} \longleftarrow & Li^{1+} & + Ca^{2+} \\ EK & 2.1 & 0.45 & 0.55 & 1.75 \end{array}$$

这种置换方式在能量上是不利的，锂在角闪石中含量低的原因不但与硅氧四面体在矿物中的聚合程度低有关，而且与能量置换效应有密切关系。因此从锂在硅酸盐矿物中存在的状态可以得出如下结论：随着硅氧四面体结合力量的增强，锂从岛状-环状-链状-层状硅酸盐矿物中类质同象置换能力也增强，在层状硅酸盐矿物中锂的含量增高可形成单独锂矿物(如锂云母、铁锂云母、锂绿泥石、锂白榍石等)。

此外锂与铝的结晶化学性质相似，大部分锂矿物常与铝共生，其配位数均为六，只有在锂霞石当中锂与铝的配位数不同（锂配位数为 6，铝为 4)。透锂长石是锂在硅酸盐矿物中四次配位唯一的矿物。

锂与钠的离子半径虽然相差较大，但可以形成一定的类质同象置换，钠长石及斜长石中锂的含量比钾长石高。

（一）锂在宇宙、陨石及地球中的丰度

锂的宇宙丰度为 100 原子/10^6 Si 原子，太阳中锂的丰度对数为 log Li 0.54。斯特朗斯克统计在球粒陨石中锂的丰度为 3.5ppm、霍斯特曼（1957）为 4ppm，平桑（1953）统计其算求平均值为 2.7ppm（变化在 1.7—3.8ppm 之间），兰卡玛为 5ppm，据 25 个球粒陨石统计，锂的平均含量为 1.43，变化在 0.089—3.1ppm。锂在无球粒陨石中的含量比球粒陨石低，平均为 0.66ppm，变化在 0.23—1.08ppm 之间。克兰库士克特等发现在奥德萨八面体铁陨石中的陨硫铁及硅酸盐中锂的含量分别为 40ppb 和 1.3—1.9ppm，后者与球粒陨石和陨石球粒中的锂含量相近。

玻璃陨石中锂含量较高，泰勒统计澳大利亚玻璃陨石中锂的含量为 42ppm，变化在 30—52ppm，太平洋玻璃陨石为 40ppm，暗绿玻璃为 14ppm。

锂的地球含量为 3ppm。不同研究者对地壳含量提出了不同的数值：克拉拉、华盛顿

表 3-2 地球组成各层圈中锂的含量

	各层圈质量(%)	锂含量 (ppm)*	锂含量 (ppm)**
地核	31.5		
地幔	68.1	4.2	1.4
下地幔	57.0		
上地幔	11.0		
地壳	0.4	25	12
洋壳	0.1	7	10
陆壳	0.3	32	13
上部陆壳(1/3)	0.1		20
下部陆壳(2/3)	0.2		10
地球	100	3	1

* 据海尔和艾达姆(1963)； ** 据海尔(1970)。

(1924)为40ppm，A. E. 费尔斯曼(1939)为50ppm，玛逊(1958)为30ppm，A.П. 维诺格拉多夫(1962)为32ppm，希吉尔(1963)为25ppm及12ppm(1970)。地球各层圈中锂的含量如表(3-2)。

二、内生作用中锂的地球化学

(一) 岩浆作用中锂的地球化学

在地壳中锂的含量为25ppm，不同类型侵入岩中从超基性岩，基性岩到中性岩和酸性岩中锂的含量升高。在超基性岩中锂的含量为2—14ppm，比地壳中克拉克值低。斯特罗克(1936)确定超基性岩中锂的含量为2ppm，涂里干等(1961)估计为0.*n* ppm。在纯橄榄岩中锂的含量为2ppm，斜方辉橄岩为0.2—1.4ppm，斜长岩中为3—4ppm。在基性岩中锂的含量达15—18ppm。在这些岩石中锂主要在造岩矿物中分散存在，由于正硅酸盐中锂与镁进行类质同象电价难以补偿，因此岩石中含量较低。

在中性岩中锂的平均含量达28ppm，略高于地壳平均含量，闪长岩及英闪岩中为13—57ppm，花岗闪长岩中锂含量达30—55ppm。锂与镁结晶化学性质相似，但在岩浆分异作用过程中锂趋向于在晚阶段集中，往往随着挥发分的增加而富集(图3-2)。锂随着镁含量的减少而逐渐增加，这与硅酸盐矿物之间是有不同类质同象的容量能力有关。在闪长岩中锂主要集中在黑云母中，有时可占总量的90%，而其它镁铁硅酸盐则(如角闪石，辉石中锂的含量)，往往以岩石中黑云母的含量增高而锂增高。岩浆作用中锂倾向于晚期富集，而镁从早期到晚期下降，因此Mg/Li比值在岩浆分异作用过程有着明显升降规律，从超基性岩Mg/Li为518000，基性岩为3000，中性岩为1090，到酸性岩为140，有规律地下降(图3-3)，故Mg/Li比值可作为地球化学标志(表3-3)。

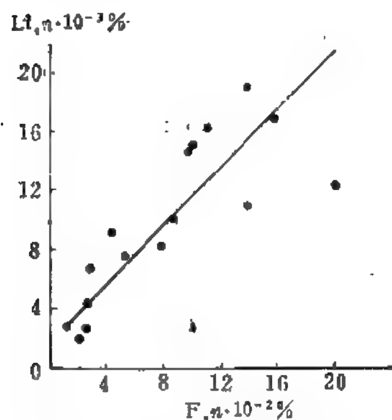


图3-2 卡尔宾斯基岩体中锂和氟的分布关系

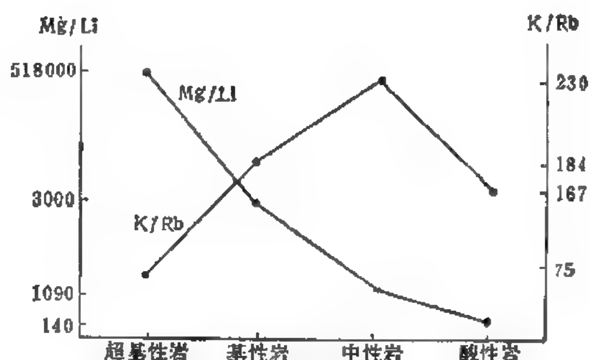


图3-3 不同类型岩石中Mg/Li，K/Rb比值变化曲线

花岗岩中锂可以获得进一步积累，正常花岗岩中锂的含量一般在30—50ppm，据115个样品统计，花岗岩平均含量为38ppm，高于地壳平均含量。达乌松统计不同类型火成岩中锂的含量：辉长岩为16ppm；辉长-苏长岩为32ppm；花岗闪长岩和花岗岩为43

表 3-3　深成岩中锂的含量及Li/Mg比值的变化

岩石类型	纯橄榄岩	辉长岩	闪长岩	石英闪长岩	花岗闪长岩	花岗岩	二长岩	正长岩	霞石正长岩
Li (ppm)	<0.3	10	20	20	20	30	15	10	20
Li/Mg×10000	~0.01	2.2	7.9	11.8	17.4	56.6	7.6	6.7	38

ppm，即由中基性岩往中酸性岩锂的含量升高，Li 原子×1000/Mg 原子比值相应为 1.2—4.5—17.4。随着花岗岩中 SiO_2 含量的增高，Li/Mg 比值增加(图 3-4)。在同源多阶段侵入体中锂的含量由早期阶段侵入体到晚阶段升高(表 3-4)，在最晚阶段细晶岩中锂的含量下降(6.7ppm)，锂在晚阶段侵入岩中富集与岩浆分异作用过程挥发分的增加有密切关系。实验结果表明，LiCl 在 550℃ 水蒸气流中蒸发，氯化锂这种蒸发性质使锂在富挥发分的残余熔融体中集中。在细晶岩中锂的含量下降与细晶岩形成时结晶较快，挥发分逸出有关。

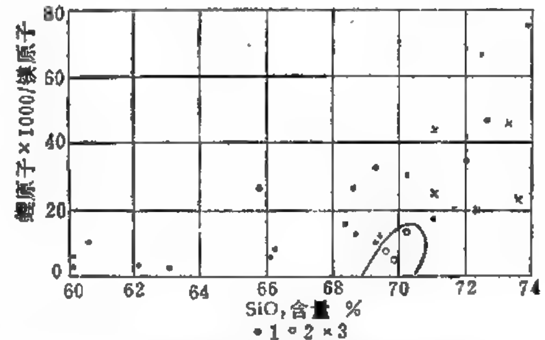


图 3-4　苏萨门尔岩基花岗岩类岩石中锂、镁原子数的关系图

1——加里东杂岩中的花岗岩类；2——加里东杂岩中的长英岩类；3——巴尔千科-上瓦科斯基类型的黑云母花岗岩

不同时代花岗岩中锂的含量大致相仿，变化在 28—41ppm，其中燕山期含量略高，Li/Mg 比值由老到新有所升高。

据苏联某些黑云母花岗岩统计，锂的含量较高，达 116ppm，变化在 33—190ppm 之

表 3-4　某些中性、酸性、碱性岩体不同侵入期中锂的含量 (ppm)

岩　石　类　型	Li	B	F
辉长闪长岩(第一期侵入岩)	0.0031	0.00056	0.074
花岗闪长岩类(第二期侵入岩)	0.0032	0.0007	0.10
浅色花岗岩(第三期侵入岩)	0.0055	0.001	0.125
花岗细晶岩	0.0007	0.0008	0.025
粉粒斑状霞石正长岩——I 期	0.0032		
异性霞石正长岩榴霞正长岩，磷霞岩——II 期	0.0024		
晚期异性霞石正长岩——III 期	0.0078		

间，外贝加尔地区花岗岩中锂的平均含量达 50—70ppm，最高达 120ppm，黑云母中锂的含量达 900ppm，这与区域性锂的富集有关。我国浙江某地钨铍矿床有关的黑云母花岗岩中锂的含量达 100ppm。

锂在岩浆作用过程中主要成氯化物或氟化物络合物进行迁移，据统计，锂在花岗岩中主要分散在黑云母中，可占全岩锂含量的 50—60%，其中锂含量比母岩高 5—10 倍，其次在斜长石中占 3.3—17.6%，而钾长石中则较少，在角闪石中锂的含量只有黑云母的 1/10，占全岩锂含量的 2%，角闪石及辉石中锂的富集系数为 0.07，黑云母为1.8，因此黑云母为浓集和携带锂的主要矿物(表 3-5)。在某些富挥发分的花岗岩晚阶段可以析出锂矿物

(锂云母,锂辉石),如苏联亚库特尤格图维东部及萨彦东部花岗岩中含有磷铝石、锂云母、锂辉石。

碱性岩中锂的平均含量为 25ppm，与地壳中含量相似，不同地区碱性岩中锂的含量变化在 7—52 ppm，大部分在 20—30 ppm,其含量与中性岩接近,但只有酸性岩的 1/3 左右。苏联洛沃泽尔希宾碱性岩体中锂的含量为 1—50ppm，与花岗岩相似。在同源多阶段的碱性岩体中锂由早阶段（32ppm）往晚阶段（78ppm）增加（表 3-4)。碱性岩中的锂主要分布在造岩矿物中,未发现锂的独立矿物存在。

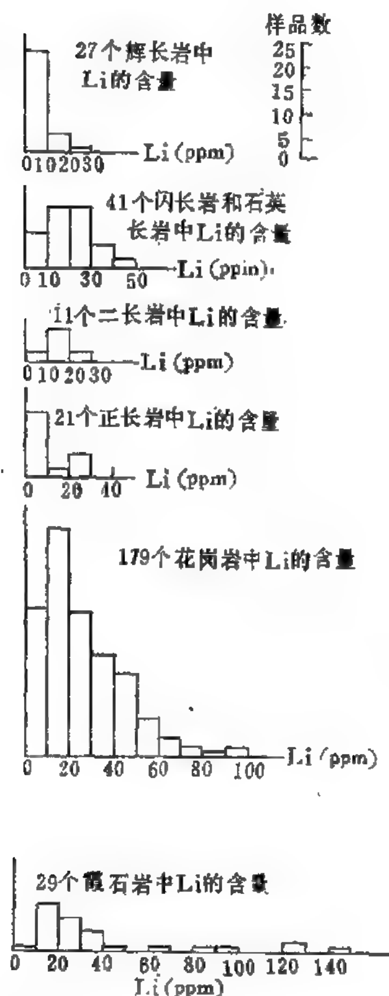


图 3-5a 不同类型岩石中锂的含量直方图

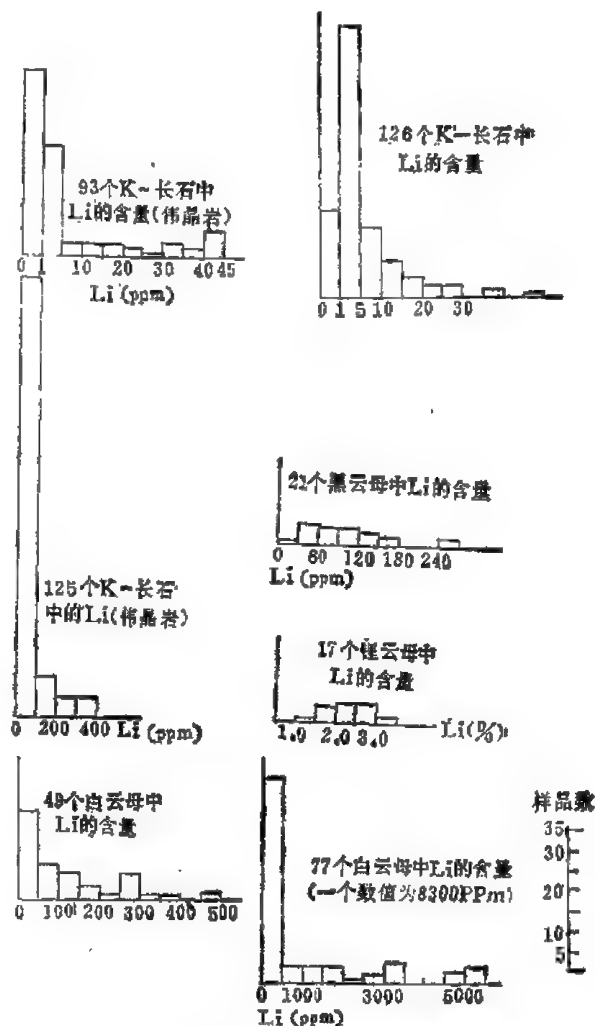


图 3-5b 造岩矿物中锂的含量直方图

在喷出岩的玄武岩中锂的平均含量为 14ppm，变化在 3—50ppm，安山岩中平均为 18ppm，变化在 4—41ppm，粗面岩中为 10—89ppm，凝灰岩中为 36ppm，喷出岩中锂含量的变化规律与侵入岩相似，由基性岩往酸性岩含量升高(图 3-5)。

岩浆作用过程中锂的地球化学行为受二个重要因素所制约：1）镁铁硅酸盐矿物的构造,不同的矿物构造直接影响到锂在矿物中的分配,层状硅酸盐矿物中黑云母是浓集与携带锂的主要矿物,故岩石中黑云母含量高,则锂含量亦高。2)岩体中挥发分的富集对锂

表 3-5 某些侵入岩矿物中锂的含量分配

岩石	矿物	岩石中矿物的含量重量(%)	矿物中锂的含量		计算一克岩石矿物中 Li 的量	岩石中锂的含量
			ppm	%	γ	γ/克
北高加索黑云母花岗岩*	石 英	34.0	3	7.0	1.0	
	斜长石	25.0	7	12.0	1.8	
	钾长石	36.0	2	4.5	0.7	
	黑云母	3.6	267	64	9.6	
	角闪石	1.0	20	1.5	0.2	
	总 量			89.0	13.0	15
美国花岗闪长岩**	斜长石和石英	76	3	15.3	2.3	
	钾长石	14	2	20	0.3	
	角闪石	2	5	0.7	0.1	
	黑云母	7	175	82.0	12.3	
	总 量			100	15	

* 据达乌松，1961； ** 据盛，1959。

的集中起着重要作用，锂常随挥发分的增加而升高，故锂倾向于在岩体晚阶段集中。

（二）伟晶作用中锂的地球化学

伟晶作用中锂是比较特征的稀有元素，它的迁移与富集规律与伟晶岩类型和不同地球化学阶段有密切关系，往往随着挥发分的富集而增加。在伟晶作用中锂可以形成单独的矿物，并可形成有工业价值的矿床。

锂在不同性质伟晶岩中的富集性质不同，一般与花岗伟晶岩关系较为密切，在碱性岩中则不显著。在花岗伟晶岩中锂可达 2700—6900ppm (Li)，比伟晶岩母岩中锂的含量高 10—100 倍。此外，稀有金属伟晶岩中锂的含量也比较富集，而在云母长石质（深成伟晶岩）或交线式伟晶岩中锂的含量则较低。

在稀有金属花岗伟晶岩中，锂的含量变化与各个发育阶段有着密切关系，无论在伟晶岩原生结晶阶段，或者交代阶段都是由早期到晚期随着挥发分的富集而有规律地增加，其顺序是由弱分异伟晶岩（I-II 类型）全分异和稀有金属伟晶岩（III-IV 类型）到钠长石化锂辉石伟晶岩(第 V 类型)(图 3-6)。

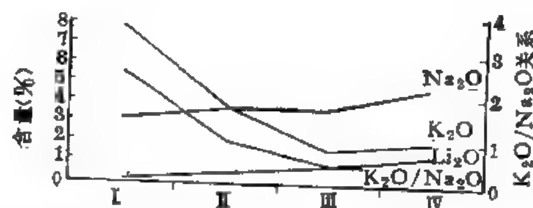


图 3-6 不同类型稀有金属伟晶岩中锂及其它碱金属的含量变化曲线

I——微斜长石伟晶岩； II——微斜长石-钠长石伟晶岩； III——钠长石伟晶岩；
IV——钠长石-锂辉石伟晶岩

在早期形成的弱分异伟晶岩中，锂的含量较低（46—230ppm），与母岩相近似，无单独锂矿物析出，在全分异伟晶岩中锂随着挥发分的富集而增加，因此全分异伟晶岩的中心

表 3-6 在不同类型稀有金属伟晶岩中锂的含量(%)

元素	块状全分异微斜长石伟晶岩	被交代稀有金属伟晶岩		钠长石-锂辉石型伟晶岩
		钠长石-微斜长石型	钠长石型	
Li_2O	0.01—0.05	0.1—0.6	0.1—0.9	1.1—1.5

部分或晚期形成的伟晶岩中多富集锂矿物（如锂辉石、磷锂铝石、透锂长石、锂云母、锂蓝铁矿等锂矿物)，常与铌钽矿物共生，其中锂辉石及部分磷锂石多在伟晶岩原生结果晚期的锂阶段析出。

在钠长石-锂辉石类型伟晶岩中锂会产生大量富集，本类型锂的富集与原生锂阶段及钠锂交代作用的发育有密切关系，钠长石化可以使早期阶段矿物中之锂产生溶解，并在晚期钠锂阶段集中，并形成的锂辉石多分布于钠长石石英组合中，此外钠锂交代作用晚期，当挥发分和水含量增加时，还可以有锂云母析出，本类型伟晶岩中锂的含量比全分异类型伟晶岩高 50—100%，达到 1.1—1.5% (Li_2O)。

稀有金属伟晶岩中，锂经常与钠同时共生，这与二元素的结晶化学性质相似有关，伟晶岩交代作用常使原生阶段析出的锂产生溶解，在由钾质演变成钠质时，锂可进一步集中并再演变成锂质交代，而导致锂在伟晶岩晚期作用阶段富集。新疆 3 号脉从早期 K-Na 演化到晚期 Na-Li 阶段中 Li_2O 的含量由 0.61—1.110% 升至 0.14—1.75%，并在伟晶岩中锂辉石、锂云母等与钽铌锰矿、绿柱石、铯榴石等稀有元素矿物共生，该伟晶岩中不同结构带中锂的含量有明显变化，钠长石化增强时锂含量升高，当晚期交代作用含磷较高时，可以形成磷酸盐锂矿物(如锂蓝铁矿、磷铝石、磷锂铝石等)。

在伟晶岩作用中锂常与挥发分组成化合物或络合物形式进行迁移，锂除形成单独的锂矿物外还可以成类质同象形式分散到一些造岩矿物中，如微斜长石中 Li_2O 含量达 0.085%，钠长石中 0.025%，白云母中 0.15—0.45%，电气石中 0.643%，绿柱石中 0.15—0.45% (图 3-5b)。在稀有金属伟晶岩中锂的分散量是很少的，约占总量的 4—13%，锂的相对分散量往往随总含量增加而减少。

伟晶岩中成分散状态存在的锂主要集中在云母及绿柱石中，因为这些矿物的结晶构造有利于锂的存在。在伟晶岩晚期温度相对下降，铁镁含量降低，所以锂在其它造岩矿物中难以成类质同象。锂在绿柱石中含量往往与伟晶岩各发育阶段有密切关系，在不同类型伟晶岩的绿柱石或不同世代的绿柱石中，锂的含量不同，经常由早期到晚期，或由产于

表 3-7 某伟晶岩矿田中不同类型伟晶岩脉绿柱石中的锂含量

(据李兆麟，1960)

No. \ 矿物	伟晶岩脉类型	绿柱石世代	Li (%)
7233	块状微长石伟晶岩 (I)	I	0.039
7383	弱钠长石化伟晶岩 (II)	I	0.065
7421	强钠长石化伟晶岩 (III)	I	0.18
720	块状微斜长石伟晶岩 (I)	I	0.037
7268	块状微斜长石伟晶岩 (I)	II	0.086
7329	块状微斜长石伟晶岩 (I)	III	0.057

伟晶岩边缘的绿柱石到伟晶岩中心部分的绿柱石中锂的含量升高，因此绿柱石中锂的含量变化可作为一个地球化学指示剂（表 3-7）。

在交线式伟晶岩中，锂主要分散在造岩矿物中，很少形成锂的独立矿物，因为围岩中含镁，有利于锂的分散。伟晶岩中以云母类矿物中锂的含量较高，如金云母中含 Li_2O 达 0.12—0.49%，铍珍珠云母中 0.36—0.78%，绿柱石中 0.024—0.30%。

在碱性伟晶岩中锂的含量比酸性花岗伟晶岩低，为 0.0008—0.002%，在这些伟晶岩中锂主要分散在各造岩矿物中，如紫方钠石中Li_2O——0.1%，钠沸石中为 0.1%，钠长石中为 0.02%，微斜长石、霓石中为 0.005%，钠钙长石中为 0.05—0.5%，紫脆云母中为 0.5%。在一些分异较好的碱性伟晶岩晚期，可以形成少许锂矿物，如带状锂云母，和多矽锂云母，其中 Li_2O 中达 2.4—7.7%。

（三）气成-热液作用中锂的地球化学

岩浆后期产生气成-热液交代作用，钾长石化，钠长石化，白云母化、锂云母化、天河石化等自变质交代作用，这些交代作用在花岗岩中发育时形成变花岗岩。锂是变质花岗岩类的特征元素，当母岩受到气成-热液交代时，可以使母岩中的锂产生转移或富集，锂大量集中在锂云母-天河石-钠长石变花岗岩中，达到 525ppm。其它类型变花岗岩中锂的含量均高于花岗岩的平均含量（表 3-8）。在花岗岩早期产生的钠长石化作用中锂的含量升高，据已有资料不同岩体的白云母-钠长石变花岗岩中，锂的含量为 70—420ppm，比原岩高 2—10 倍。在变花岗岩中锂主要分散在造岩矿物中。而锂云母-天河石-钠长石变花岗岩中，锂主要集中于绿磷云母中（占矿物中锂相对含量的 94%）。

云英岩化作用经常包括淋滤和沉淀二个阶段，它们在空间和时间上都有紧密的联系。一般酸性淋滤阶段的白云母化或石英云英岩化花岗岩中锂的含量会产生下降，通过计算一立方米黑云母花岗岩遭受白云母化时可带出锂 400 克，多成 LiF 或 $LiBeF_3$ 等化合物或络合物带出。因此，往往白云母化花岗岩或石英云英岩中锂的含量比黑云母花岗岩低（表 3-9）。淋滤阶段带出的锂可以在云英岩化后期的沉淀阶段，在云母云英岩中富集，因此云母云英岩中锂的含量明显升高，达 0.001—0.067%（Li）。图 3-7 有时在云母云英岩中锂

表 3-8　自变质交代花岗岩中锂的含量

岩石（变花岗岩）	Li(%)
含绿柱石白云母-钠长石	0.009
含铌、钽矿物锂云母-天河石钠长石化	0.052
含锆、铌矿物黑云母钠长石化	0.017
含稀土铌锆钠闪石钠长石	0.082

表 3-9　在白云母化和云英岩化花岗岩中锂的含量变化（克/吨）

花岗岩体	黑云母花岗岩	白云母花岗岩	云英岩化花岗岩
杜鲁尔古耶夫斯基岩体	120	20—40	240—300
杜鲁尔古耶夫斯基岩体的花岗岩中的黑云母	900—1240	700—2120	—
杜鲁尔古耶夫斯基岩体的花岗岩中的白云母	—	230	1340—1700
奥勒德恩季斯基岩体	50—70	20	130
奥勒德恩季斯基岩体的花岗岩中的黑云母	2130	—	—

可以进一步富集形成有工业价值的铁锂云母，磷锂石，锂云母等矿物，锂云母中锂的含量可达5.4%，锂云母中锂含量与铁含量成负相关关系(图3-8)。这些云母云英岩多数发育在有良好覆盖层掩盖的岩体顶部，这样的环境有利于挥发分的富集。不同自变质交代作

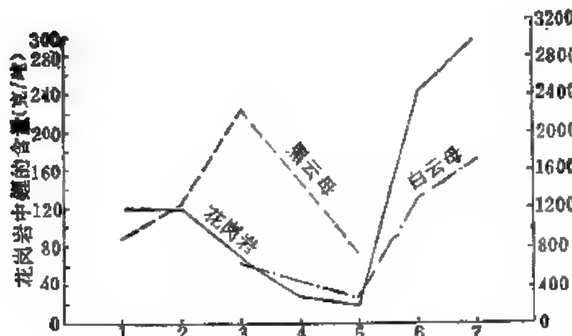


图 3-7 有成因联系的花岗岩各相中锂的含量变化图(据 П. Е. 沙拉什科娃)

1—2——含早期黑云母的花岗闪长岩或斑状花岗岩；3—5——白云母化(二云母花岗岩)；6—7——晚期云英岩化变种(后贝加尔东杜鲁尔吉耶夫斯基岩体)

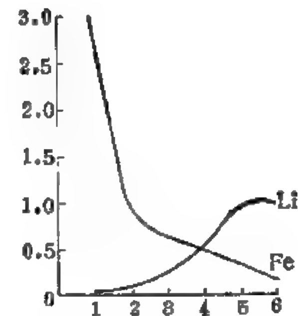


图 3-8 不同类型锂云母成分中铁和锂影响的变化(铝不活泼时)

1——黑云母；2——锂云母；3——黑鳞云母；4——铁锂云母；5——绿鳞云母；6——锂云母

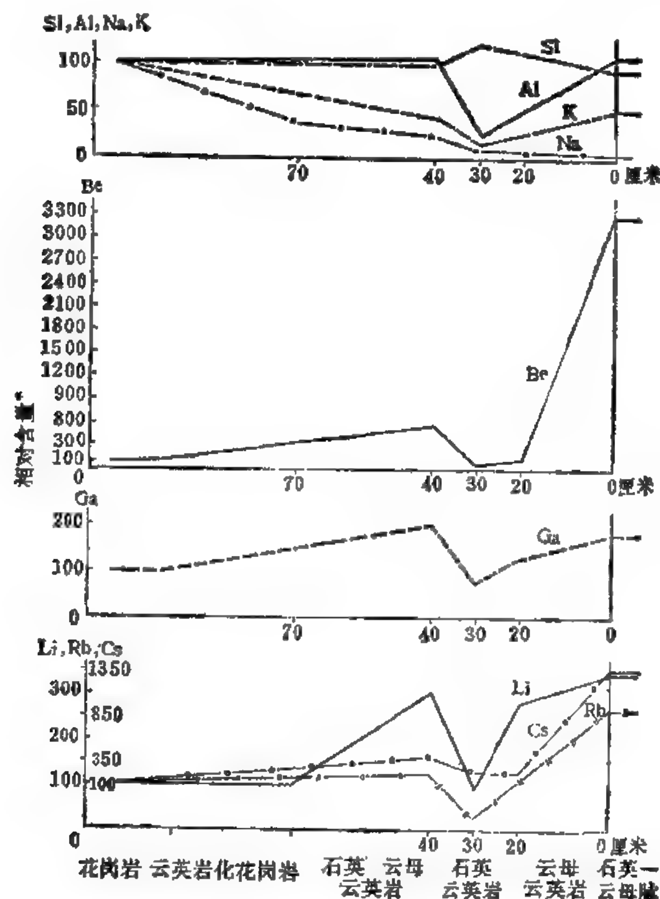


图 3-9 云英岩化蚀变岩石中某些元素的相对含量变化

*以未蚀变花岗岩的元素含量为100。

用中锂的含量亦不同，在钠闪石-钠长石、黑云母钠长石变花岗岩中锂的含量达0.4—0.6%（Li_2O），在这些岩石中锂主要集中于钠闪石和黑云母中。当云英岩化缺铁时可以形成白岗岩，锂含量达 1.56%（Li_2O），比非云英岩化花岗岩高。

气成-热液作用发育在碳酸盐岩中时可形成萤石化，在夕卡岩带中锂广泛分布在云母萤石等矿物中，由于锂的富集可形成黑云母、锂珍珠云母、磷铝石等锂矿物，在珍珠云母中 Li_2O 含量达 0.6%。

在气成-热液脉状充填矿床中，如黑钨矿-绿柱石石英脉，黑钨矿-锡石石英脉矿床，多产于花岗岩体或外接触带。产于花岗岩中的脉状矿床，在矿脉两旁经常产生明显云英岩化，由于成矿溶液沿裂隙上升，产生明显脉旁蚀变交代作用。在酸性淋滤阶段弱淋滤带的石英-云母云英岩中，发现有锂、铷、铯的富集，比未蚀变花岗岩高 2—3 倍。在强酸性淋滤带中锂重新转入到溶液中去，以后由于酸性下降锂可以重新在云母云英岩中沉淀，锂含量比未蚀变花岗岩高 2—13 倍，并可形成铁锂云母、锂云母等有工业价值的矿物。脉旁云英岩化使锂含量升高，主要是从成矿溶液中带出锂。锂、铷、铯含量在各带变化相一致(图3-9)。

与碱性岩有关的气成-热液交代作用中锂的地球化学行为研究得较少，在洛沃泽尔交代杂岩中锂的含量较低，约为 0.0001—0.0004%，在较早期交代柱中锂的含量较高，富黑云母微斜长石为 0.007%，暗色更长石为 0.01%。在晚期钠长石化作用中锂的含量较低，<0.0001%，比非钠长石化岩石中锂的含量(0.004%)低，这与热液交代使母岩中的锂被带出有关。

（四）热液作用中锂的地球化学

锂是典型的亲岩元素，在热液硫化物阶段锂并非特征元素，因此与热液相关的硫化物金属矿床中锂的含量是很低甚至缺失。这时锂主要集中于非金属矿物中，如白云母(0.020%(Li_2O))，锂绿泥石(0.020%)，黑云母(0.001—0.002%)，闪锌矿(0.001%)，黑钨矿(0.001—0.002%)。此外，在成因上与碱性正长岩有关的氟碳铈矿床中，不同矿化作用中锂的含量可达 0.005—0.001%（Li_2O），其中大部分存在于金云母-带状锂云母系列中(1.1—0.53%Li_2O)，钠钙闪石中锂的含量达 0.0*n*%。

三、表生作用中锂的地球化学

（一）风化作用中锂的地球化学

在风化作用中原岩发生分解，一部分锂可以从矿物晶格中析出 Li^{+} 离子与卤族元素化合成可溶盐（如 LiCl）进行迁移为流水带走。但锂很容易被风化作用中形成的粘土矿物吸附，同时由于 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 离子半径与锂相近亦可产生类质同象，所以在风化壳的土壤中，尤其是粘土质矿物含锂较高，土壤中锂的含量变化在 1.10^{-3}—6.9×10^{-3}% 之间，其平均含量为 3.10^{-3}%，在红土中锂的含量较少，为 0.0011—0.0025%；而黑色土、森林土、灰化土、栗色土则较高，为 0.0010—0.0056%。一般由基性岩形成的土壤中锂的含量较低；在花岗岩形成的土壤中则较高，特别在含锂云母的锂辉石及其它锂矿物的矿床区域内所属的土壤中，锂的含量最高，因此可以用土壤中锂的含量来找寻原生锂矿床。一般在风

化作用中不形成单独锂矿物、只有在内生矿床的氧化带中可以形成锂锰土。

关于土壤中锂的含量变化比较复杂，迈泰赫尔对苏格兰土壤中锂的含量研究表明，不同岩石分解而形成的土壤中锂的含量各异，如由纯蛇纹岩分解的土壤中锂的含量为30ppm橄榄辉长岩为 30ppm，安山岩为 50ppm，花岗岩为 7ppm，花岗片麻岩为 70ppm，石英云母片岩为 200ppm，页岩为 60ppm，砂岩为 20ppm，石英岩为 15ppm，此外，在泥炭、潜育土、灰化土中不同深度锂的含量不同，在上部（深度为 7—14 寸）土壤中锂的含量达 20—80ppm，在下部（深度为 21—46 寸）近花岗质基岩的土壤中锂的含量为 150—200ppm。上述土壤中锂的含量变化除与原岩锂的含量有关外，常与土壤中粘土矿物的含量多少有密切关系。

风化作用中成溶解状态的锂一部分可随流水迁移到河流、内陆湖及海水中。据 52 个河水样品统计，锂的平均含量为 23±11ppb，变化在 0.1—400ppb。 中值为 1ppb 坎萨斯河为 0.0—0.04ppm，Na/Li 比值为 1500。湖水中锂的含量比河流高，据比林分析加拿大的 24 个湖水样品为 85—95ppb，在蒸发湖水中锂的含量较高，达 1200—8500 ppb (Li)，部分可达 17600ppb。 在海水中锂的含量相对富集，克洛等（1962）统计，太平洋海水中锂的含量为 0.170ppm，据 428 个样品的统计，海水中锂的平均值为 0.194ppm，Li/Cl 比值为 9.73±0.36。热泉中锂的含量为 8.2±0.4ppm，变化在 0.01—27ppm 之间。

（二）沉积作用中锂的地球化学

沉积岩只含少量的锂，在泥质沉积物中锂的含量为 66±2.3ppm，变化在 17—207ppm 之间，如德国石炭纪海相页岩中为 117±15ppm，淡水页岩中为 72±20ppm。在石灰岩中锂含量为 3—76×10^{-4}%。砂岩中锂的含量平均为 38±4ppm，变化在 7—93ppm 之间。

锂在盐水中的最大浓度为 19 ppm，在蒸发岩盐及光卤石中均含少量锂（$n\times10^{-5}$—$n\times10^{-4}$%），盐湖中锂的含量虽低但可以与Rb、Cs 作综合利用。

中国柴达木盆地大柴且盐湖沉积物中锂的含量平均为 96.7 ppm，变化在 20—760 ppm，其中含盐粘土为 132ppm，含柱硼镁石粘土为 76ppm，含石盐芒硝粉砂为 66ppm，微含硼矿物的石盐为 79ppm，微含硼矿物盐及泥砂的石膏为 62ppm，微含硼矿物石膏、石盐粘土的芒硝为 74ppm。在达布逊盐湖沉积物中锂的含量平均为 37.86ppm，变化在 2—88 ppm。此外，在柴达木盆地盐湖卤水中锂的含量变化在 354—22mg/l，平均为 102.85mg/l。锂在卤水中主要呈离子状态存在，在沉积物中多呈氯化锂存在于其它盐类沉积物中，锂在粘土沉积物中呈吸附状态存在，盐类矿物中锂可能是以含锂卤水附于盐类矿物表面，或以液相包裹体存在于盐类矿物中。在该区目前还未发现含锂矿物。锂在柴达木盆地可以形成盐湖沉积的硼矿和锂硼卤水及有工业价值的盐湖矿床。

远海沉积物中锂的含量变化在 58—113ppm，深海粘土层随深度增加锂含量升高，太平洋粘土平均为 59ppm，变化在 49—70ppm 之间。

沉积岩中的锂一般比较分散，主要分散在粘土及海绿石的锂沼锰矿中，以吸附状态存在。在非粘土矿物如海绿石、水云母、绿泥石矿物中锂的含量较高，因为这些矿物具层状硅酸盐构造，有利于锂在矿物中进行类质同象，所以海绿石中锂的含量达 0.00n—0.12%。海绿石是由黑云母变来的，故具云母结构，锂可以置换镁铁位置。此外，在锰矿物中锂的含量亦比较高，因为氢氧化锰水化具负胶体性质，可以促使碱金属阳离子集中，锰与锂离子半径亦相近可形成类质同象。

（三）生物作用中锂的地球化学

已知锂能替代在生物体中具有新陈代谢作用的钾和钠，但还不了解锂是否具有新陈代谢的作用。动植物能吸收少量的锂，土壤中锂的含量往往影响到植物中锂的含量，故植物中锂的含量可以在一定程度上反映出土壤中锂的分布。通常植物中锂的含量只有土壤中含量的 1/10 到几十分之一，当锂的浓度大时会毒害并抑制植物的生长。 煤灰中锂的含量较高，可达 $1.1\times10^{-4}\%$ （Li_2O），毛榉树皮及叶中达 $130—160\times10^{-4}\%$，牧草中 0.05—0.15ppm。锂在淡水动物中比海水动物中低。 分析表明腐植层中锂的含量较深层土壤为富，这与植物富集锂的作用相关。

从上述锂的迁移特性可知，在整个表生作用过程中，锂易于被粘土进行吸附，并限制了它的迁移性质，只有少量可以成活动离子的形式或悬浮胶体状态进行迁移，流入海水中，而在海水中的锂大部分被吸附在海泥及有机物沉积岩中，因此形成海水中锂的含量降低。在整个表生作用过程锂的分散性比内生作用强，Li/Mg 比值无明显规律，锂、铷、铯往往有相同的迁移性质，因此，往往共生。

四、变质作用中锂的地球化学

锂在花岗岩、片麻岩及变质火成岩中的含量相似。在研究工作中未发现变质作用直接与锂含量变化的关系，在前寒武纪铁矿及岩石中缺锂，在受热变质作用的岩石中锂的含量会升高（如靠近花岗岩体的页岩中含量为 710ppm (Li)，页岩中最高含量为 250ppm)。

第二节　铍

铍是法国人沃克列恩林(1797)所发现的，它在周期表中位于第二周期第二族。

一、铍的地球化学特征

铍主要的地球化学参数如表 3-10。

表 3-10　铍的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Be	4	9.01	5.0	1.85	1278±5	2970	$1s^22s^2$	1.5	2.8
地球化学电价	原子半径[Å (12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
2 +	1.113	0.90	0.35	9.32	$Be^{2+}\rightarrow Be$, −1.70			5.71	2.65(2+)

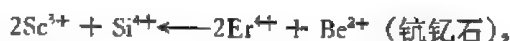
铍为典型亲岩元素，在自然界可以形成单独矿物(有40多种，大多数研究较差)，它们以硅酸盐类为主（占65%），氧化物及磷酸盐处于次要地位。自然界不存在铍的硫化物，这与铍的亲岩性有关。铍矿物可以在许多类型不同矿床的地质条件下形成，但一般在岩浆作用过程中较少，而主要在伟晶作用和气成-热液作用过程中形成。铍矿物中氧化铍的含量变化在98—2%之间，常见的铍矿物有绿柱石[10.5—14.3%(BeO)]，日光榴石(8.9—14.9%)，香花石（15.8—16.3%），硅铍石（35.07—42.00%），金绿宝石（18.1—20.0%）。

铍是两性元素，属于惰性气体型离子，所以自然界中大多数铍化合物中，铍起阳离子的作用，在氧化物中铍具有共价键的特点。由于铍的离子半径较小（0.35Å），并有较高的离子电位及电负性，以及较强的主极化力，与氧结合力强，因此它可以形成络阴离子$[BeO_4]^{6-}$，具有共价键的特点。铍与氧结合成络阴离子其配位数常为4，在矿物中形成铍氧四面体$[BeO_4]^{6-}$，其结晶化学性质与$(SiO_4)^{4-}$及$[AlO_4]^{5-}$很相似(如表3-11)。

表 3-11 Be、Si、Al 等离子的结晶化学性质

离　子	Be^{2+}	Si^{4+}	Al^{3+}	$[BeO_4]^{6-}$	$[SiO_4]^{4-}$	$[AlO_4]^{5-}$
原子价	2+	4+	3+	6−	4−	5−
离子半径Å	0.34	0.39	0.57	2.9	2.9	3.15
能量系数	2.65	8.6	4.95	6.0	2.75	4.0
极化系数	0.03	0.04	0.07			
主极化力	16	26	9.2			
离子电位	5.88	10.26	5.2			

在许多硅酸盐矿物中铍与硅可以产生类质同象置换，$[SiO_4]^{4-}$可以为$[BeO_4]^{6-}$，$[BeF_4]^{2-}$或$[BeO_3(OH)]^{5-}$所置换，因此铍易于进入某些硅酸盐矿物晶格中，但是由于铍与硅产生类质同象要具备一定的物理化学条件，否则，铍将广泛地在硅酸盐矿物中成分散状态，而不能富集成铍矿物。铍与硅类质同象是受能量条件所制约，铍与硅类质同象在离子半径相似上是有利的，但在能量上是不利的，Be^{2+}的能量系数为2.65，而Si^{4+}的能量系数为8.6。因此这种置换作用要有其它能量系数高的阳离子，同时进入晶格中补偿能量的不足才能实现。



$$2Sc^{3+} + Si^{4+} \longleftarrow 2Er^{4+} + Be^{2+}\text{（钪钇石），}$$

$$2(4.65) + 8.6 = 17.9 < 2(7.85) + 2.65 = 18.35\text{。}$$

此外，在碱性介质中，铍很易进入硅酸盐晶格，因为碱性介质环境中铍主要成络离子$(BeO_4)^{6-}$存在，当与$(SiO_4)^{4-}$产生类质同象置换时，在能量上是有利的，但是由于它们之间的电价不相等，必需有高价离子(如Ti或REE、Er等)同时进入晶格，使电荷获得平衡。因此，在高价阳离子缺少的条件下，将大大限制铍与硅的类质同象。

在硅与铍发生类质同象置换的同时，F或OH可以置换氧，但这种异价类质同象方式在能量系数上是不利的，可见于符山石置换后生成含铍符山石。

如上所述，由于$(BeO_4)^{6-}$与$(AlO_4)^{5-}$络阴离子的结晶化学性质相似，铍在一些含铝矿物中可以产生类质同象，如硬沸石、锂白榍石，珍珠云母等矿物中均可产生置换：



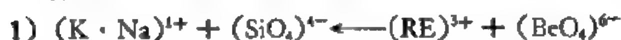
$$[AlO_4]^{5-} \longleftarrow [BeO_3(OH)]^{5-}\text{。}$$

铍的另一种类质同象形式是等构造类质同象，由于铍与某些元素结晶化学性质(如电离势、激发势、电负性等)相近，因此会使它们的化合物结晶性相似，出现等构造类质同象

(如 Be^{2+} 与 Zn^{2+} 可成 $Zn_2(SiO_4) \longrightarrow Be_2(SiO_4)$ 等构造类质同象)。美国富兰克矿区的接触交代矿床中发现了含铍的矽锌矿，这种现象可能是由于铍矿物似晶石与矽锌矿构造的相似所引起。

A. A. 别乌斯总结了铍在矿物中存在的形式，提出了下列各种铍的类质同象系列：

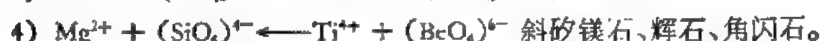
I. 有高价阳离子参加的硅-铍异价类质同象系列：


1) $(K \cdot Na)^{1+} + (SiO_4)^{4-} \longleftarrow (RE)^{3+} + (BeO_4)^{6-}$


2) $2Ca^{2+} + (SiO_4)^{4-} \longleftarrow 2(RE)^{3+} + (BeO_4)^{6-}$。

如长石、霞石、石榴子石、榍石、斯坦矽石、褐帘石。


3) $2Sc^{3+} + (SiO_4)^{4-} \longleftarrow 2Er^{4+} + (BeO_4)^{6-}$ 钪钇石


4) $Mg^{2+} + (SiO_4)^{4-} \longleftarrow Ti^{4+} + (BeO_4)^{6-}$ 斜矽镁石、辉石、角闪石。

II. 有羟基和氟参加的铍异价类质同象系列：


$$(SiO_4)^{4-} \longleftarrow [BeO_2(F \cdot OH)_2]^{4-}$$

如符山石、绿帘石、褐帘石。

III. 有羟基参加的铝-铍异价类质同象系列：


$$(AlO_4)^{5-} \longleftarrow [BeO_3(OH)]^{5-}$$

如硬沸石、锂白榍石、珍珠云母、云母。

IV. 铍化合物的等构造类质同象系列：


1) $Be(SiO_4)$-$Zn(SiO_4)$

似晶石-矽锌矿


2) $Be(Si_2O_7)(OH)_2$-$Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$

硅铍石-水锌矿


3) $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$-$(Mg \cdot Fe)_2Al_3(Si_5AlO_{18})$

绿柱石-堇青石


4) Al_2BeO_4-$Mg_2(SiO_4)$

金绿宝石-橄榄石


5) $Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$-$Ca_2Fe^{2+}B_2Si_2O_{10}$

硅铍钇矿-硅硼钙铁矿


6) $CaBe(F \cdot OH)_4$-$Zr(SiO_4)$-$Th(SiO_4)$

氟钙铍矿-曲晶石-钍石


7) $NaLiBe_2(F \cdot OH)_4$-$CaMg(Si_2O_6)$

氟钠锂铍矿-透辉石


8) $CaBe(PO_4)(OH \cdot F)$-$CaB(SiO_4)(OH)$

磷钙铍石-矽钙硼石。

铍有 4 个天然同位素，质量数为 7、8、9、10，其中只有 Be^9 属稳定同位素，相对丰度接近 100%，Be^9 受 γ 射线作用产生 Be^8：


$$Be^9 + \gamma \longrightarrow Be^8 + n_0$$

Be^8 很快分裂成两个氦，可以作为解释一般铍矿物氦含量高的原因。自然界主要为 Be^9，但在对流层以上宇宙射线对 He、O、C 原子作用可以产生铍的不稳定同位素，宇宙射线作用产生的 Be^7 半衰期为 52.9 天，近地表大气中 Be^7 之浓度为 1—25 原子/升，Be^7 随温度下降而减少，在 13 公里处年平均为 394 原子/升，而在 7 公里处则为 45 原子/升，不同

时期降雨中的 Be^7 含量不同(图 3-10)。

Be^8半衰期为 $5 \cdot 10^{-4}$ 秒，Be^8 在宇宙射线作用下可分裂成两个氦原子($Be^8 \longrightarrow 2He^4$)。$Be^{10}$ 半衰期为 2.7×10^6 年，宇宙射线产生的 Be^{10} 估计为 10^3 原子/厘米·秒，雨水中 Be^{10} 含量估计为 16×10^6 原子/升，Be^{10} 较稳定，常存在于第三纪及年轻沉积岩中。

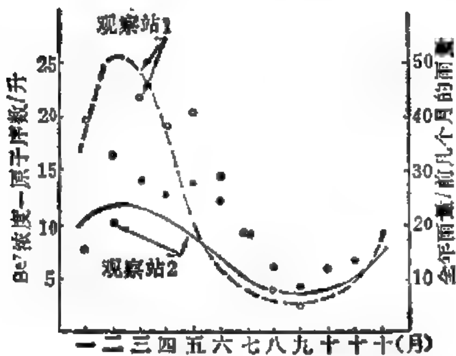


图 3-10 大气降雨中 Be^7 含量的月变化
(据克茹柯欣克等，1956)

(一) 铍在宇宙及地球中的丰度

铍在宇宙中是属于比较稀少的元素，这与铍自然同位素核的不稳定性有关。因为在宇宙中一方面铍原子核产生分裂，另一方面一系列元素在宇宙射线的作用下所产生各种各样的核反应中，又形成了新的铍核，使铍的含量保持一定的平衡。铍在宇宙中的丰度据修斯和尤瑞(1956)估计为 20 ($Si = 10^6$)，卡梅伦(1967)估计为 0.69($Si = 10^6$)。 在球粒陨石及玻璃陨石中含铍为 0.038—36ppm，据美国 13 个球粒陨石统计，铍含量较低，为 38ppb，变化在 6—276ppb 之间。玻璃陨石中含量较高，达 2—3.6ppm。 在铁陨石中未发现铍。 太阳中铍含量与地球及陨石相符，$Be/H = 10^{-10}$，$Be/Li = 8$，$Be/Ca = 6 \times 10^{-5}$，太阳中的铍明显比锂高，地壳中 Be/H 为 5×10^{-2}。

别乌斯(1974)统计了地壳中铍的含量，全球花岗岩平均为 3.5ppm，在古地盾与地台区铍的平均含量为 2.6ppm，活动带为 3.2ppm，花岗岩壳的岩浆中铍的平均含量为 2.8 克/吨(表 3-12)。

表 3-12 铍在岩石圈"花岗岩"壳层岩浆中的分布

岩 石	古地盾与地台		活 动 带	
	相对分布量(%)	平均含量 (ppm)	相对分布量(%)	平均含量 (ppm)
花岗岩	74.0	3.0	43.0	5.0
花岗闪长岩	10.8	1.8	43.0	2.0
中性岩浆岩	3.8	1.5	6.0	1.8
基性岩浆岩	10.0	0.4	7.0	0.4
超基性岩	0.3	0.2	0.3	0.2
正长岩与霞石正长岩	1.1	3.6	0.7	3.6
平 均		2.6		3.2

不同研究者对地壳中铍的平均含量的估计如表 3-13。

表 3-13 地壳中铍的平均含量

Be (ppm)	资料来源	Be (ppm)	资料来源
1.7	戈尔德施密特，1932	6	维诺格拉多夫，1949
4	费尔斯曼，1933—1939	3.8	维诺格拉多夫，1962
2	桑德尔，1952	3.5	别乌斯，1956
2.0	马逊，1958	2.8	别乌斯，1974

二、内生作用中铍的地球化学

（一）岩浆作用中铍的地球化学

在岩浆作用阶段的不同类型岩石中铍的含量不同，由基性岩到酸性岩有升高的趋势（表 3-14）。别乌斯统计了岩石圈的花岗岩壳层岩浆中铍的分布（表 3-12），地壳中 95% 的铍集中在碱性岩和酸性岩中，它们的铍的含量比地壳中平均含量高，约在 0.003—0.0007%，在碱性岩和酸性岩中铍有不同的地球化学性行为，与岩石具不同的元素地球化学特征有密切的关系（表 3-15）。

表 3-14　不同类型岩石中铍的含量(%)

超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩	碱性岩	资 料 来 源
0	<0.00036	—	0.0036	0.0036	戈尔德施密特；派特斯，1932
<0.00002	0.0001	0.00016	0.0003	—	桑德尔，1952
0.00002	0.00004	0.00018	0.0005	0.0007	别乌斯，1956
0.0000_n	0.00001	0.0002	0.0003	—	涂里干和魏德波尔，1961
0.00002	0.00004	0.00018	0.00055	—	维诺格拉多夫，1962

表 3-15　侵入岩中铍的含量

岩石类型	产　地	分 析 数	Be(ppm)	作　者
橄 榄 岩	美　国	5	<0.05	桑德尔，1959
纯橄榄岩、辉长岩	苏　联	15	<0.2	别乌斯，1956
辉 长 岩	苏联，中国新疆	(10)组合样	0.3	别乌斯，1959
玄 武 岩	美　国	1	0.9	桑德尔，1952
玄武岩	苏　联	(10)组合样	0.3	别乌斯，1956
闪长岩，辉长-闪长岩	苏　联	(10)组合样	1.8	别乌斯，1960
正 长 岩	美　国		2.2	桑德尔，1952
霞石正长岩	苏　联		10	别乌斯，1966
华南不同时代花岗岩	中国华南	211	6	南京大学地质系，1972
全球花岗岩			3.5	别乌斯，1974

超基性岩及基性岩中铍的含量比地壳中克拉克值低。超基性岩中铍的含量不超过 1ppm，在橄榄岩中一般少于 0.25ppm。在基性岩中平均含量为 1.13ppm，变化在 0.3—1.6 ppm 之间，辉长岩为 0.3—1.3ppm。别乌斯(1974)统计的地台及地槽区超基性岩及基性岩中铍的含量少于 1ppm，变化在 0.2—0.4ppm 之间。在该类岩石中铍的含量较低与岩石中 SiO_2 及挥发分含量较低有密切关系，铍不形成独立矿物，主要以分散状态在橄榄石，辉石等造岩矿物中分布。其含量变化在 0.25—1.2ppm，并按橄榄石-顽火辉石-角闪石-透辉石的次序递增。其中橄榄石含量变化在 0.25—0.8ppm，尖晶石在 1—6.2ppm，辉石在

0.4—2.7ppm，角闪石在 0.4—1.5ppm。

中性岩中铍的含量比酸性岩低，但高于基性岩，平均为 2.3ppm，变化在 0.8—3.9ppm 之间。正长岩为 2.4ppm，闪长岩为 1.6ppm，低于地壳平均含量。在该类岩石中铍主要分布在长石及暗色矿物中，铍在石英中含量为 0.4—0.6ppm，长石为 1.2—2.3ppm，黑云母为 1.5—2.5ppm，角闪石为 6.7—14.3ppm。

酸性岩中铍是一个特征的稀有元素，铍在酸性岩中含量一般超过地壳中平均含量(3.5ppm)。别乌斯(1974)重新计算了花岗岩中铍的含量，古地盾与地台区花岗岩中平均含量为 3ppm，活动带地槽区为 5 ppm，不同地区花岗岩中铍的含量变化较大，为 1—30 ppm，黑云母花岗岩中铍的含量平均为 4.5ppm，白云母及二云母花岗岩比前者高 1 倍多(10ppm)，这些白云母及二云母花岗岩的形成可能与自变质作用有关。当黑云母花岗岩产生自变质作用时，可以使铍从黑云母中析出，此外岩浆分异作用晚期可以使铍进一步富集，有利于岩浆期后铍矿床的形成(图 3-11，3-12)。在深成岩及火山岩中铍的含量往往随硅含量的增加而增加（表 3-16)，在凝灰岩中铍与水关系为正相关。此外，肖伟和伯诺特(1964)发现铍的平均含量从深成岩，半深成岩到喷出岩减少（表 3-17)。

表 3-16 深成岩和喷出岩中铍含量与岩石中 SiO_2 含量的关系

(据肖威和伯诺德，1964，1966)

SiO_2%	深成岩		火山岩	
	Be 平均 (ppm)	样品数	Be 平均 (ppm)	样品数
60—62	0.9	14	0.9	27
62—64	2.0	8	0.9	28
64—66	1.9	12	1.4	50
66—68	2.4	23	1.2	52
68—70	4.4	28	1.5	55
70—72	3.5	15	2.0	73
72—74	9.2	11	3.2	98
74—76	4.9	14	4.6	159
76—78	8.8	7	4.7	220

表 3-17 不同深度形成的硅质岩中铍的含量

岩石类型	样品数	硅酸(%)	Be(ppm)	
			变化范围	平均值
所有硅质岩石	220	60.1—77.8	0—200	6.5
硅质喷出岩	81	61.5—77.8	0—20	4.1
硅质浅成岩	15	61.8—77.8	0—50	6.8
硅质深成岩	124	60.1—77.5	0—200	8.2

在不同地区不同时代花岗岩中铍的含量不同。据我国不同时代花岗岩中铍的地球化学研究成果表明，铍在不同时代花岗岩中从老到新有增加的规律。据南京大学 211 个不同时代花岗岩类样品的分析资料，铍在华南花岗岩中平均含量为 6ppm，据中国科学院贵阳地球化学研究所(1979)资料，算术平均值为 6ppm，加权平均值为 4ppm，比酸性岩中铍的平均含量高，这与华南花岗岩中燕山期花岗岩的广泛分布有关(约占总面积的 1/2)。在

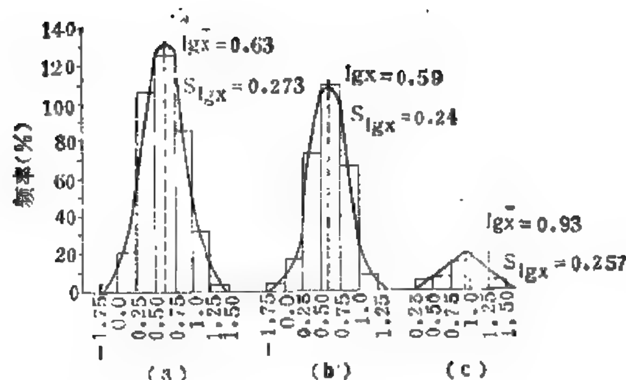


图 3-11　花岗岩中铍的分配(据别乌斯,1961)

lgx——算术平均值；　Slgx——标准离差；　(a)——全部花岗岩(375)*；　(b)——苏联黑云母花岗岩(275)；　(c)——苏联白云母＋二云母花岗岩(48)

*括号中为样品数

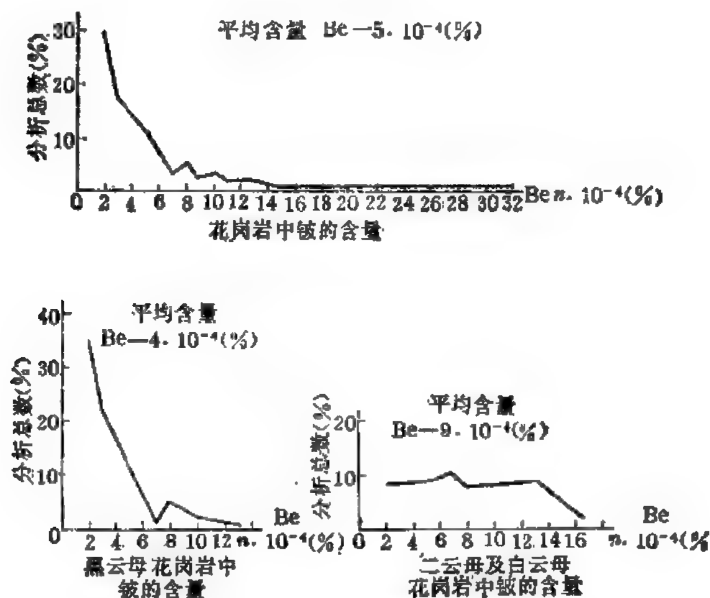


图 3-12　花岗岩中铍的含量分布

不同时代花岗岩中从老到新铍的含量逐渐增高(表 3-18)，四堡期为 1.6—1.7 ppm，雪峰期为 2.3ppm。加里东期为 4.8ppm，印支期为 7.9ppm，燕山期为 9.3ppm。我国华南地区铍矿床的形成与燕山期花岗岩有密切关系。在燕山期花岗岩中铍的分布是不均匀的，变化在 6—14ppm 之间，一般情况下铍的含量高时对成矿有利，但花岗岩中铍的含量高低并不是形成铍矿化的唯一标准。有一些成矿岩体，如我国湖北、江西等地含铍伟晶岩的花岗岩体，铍的含量都不很高，平均为 9.1ppm，而另一些含绿柱石较少的黑钨矿石英脉矿床，如西华山岩体中铍的含量却较高，达 14ppm，这与岩体中高价离子的含量较高使铍易分散于造岩矿物中，不易在气成-热液阶段集中有关。

在同期多阶段侵入的花岗岩中，晚阶段的铍含量往往比早阶段高。如浙江千亩田、江西安福坪、西华山和广西姑婆山等岩体，晚阶段岩体中的铍含量（10—19ppm）为早阶段的 1—2 倍(表 3-19)。

表 3-18　华南不同时代花岗岩类中的铍含量（ppm）

（据李兆麟，1975）

岩体时代	岩体名称	岩　　性	铍的平均含量	样品个数	含量变化范围	备　　注
雪峰期	许村杨干	花岗闪长岩	1.9	15	1.1—4	
	休宁	富斜花岗岩及花岗闪长岩	2.6	4	1.2—4.5	
		平　　均	2.3	19	1.1—4.5	
加里东期	上犹	黑云母花岗岩	4.8	13	2—7.3	
印支期	大宁	富斜花岗岩及花岗闪长岩	5.6	20	1.9—10.7	
	贵东	二云母花岗岩及石英二长岩	6.3	7	6—12	
	姑婆山	黑云母花岗岩及石英二长岩	11.7	38	3.6—18	
		平　　均	7.9	65	1.9—18	
燕山期	安福圩	黑云母花岗岩及二云母花岗岩	8.5	7	5—12	
	西华山	黑云母花岗岩	14.2	24	3.8—23	
	千亩田	黑云母花岗岩	8.7	54	5—19.5	
	幕阜山	黑云母花岗岩及二云母花岗岩	9.1	18	3—28	
	云霄	黑云母花岗岩	6.3	11	4.2—11	
		平　　均	9.3	114	3—28	
		华南不同时代花岗岩类中的平均含量	6	211	1.1—28	
		酸性岩平均含量	5.5			维诺格拉多夫，1960
		苏联黑云母和角闪石花岗岩中的平均含量	4	130		别乌斯，1959
		花　岗　岩	3.5			别乌斯，1974

表 3-19　不同阶段入侵的花岗岩中铍的含量变化（ppm）

侵入阶段 \ 岩体/岩性	千亩田			幕阜山			西华山			安福圩			姑婆山		
	岩性	Be	样品数	岩性	Be	样品数	岩性	Be	样品数	岩性	Be	样品数	岩性	Be	样品数
第一段阶	边缘相	5	10	边缘相	3.2	4	中粒黑云母花岗岩	13.2	4	中粗粒黑云母花岗岩	5	3	中粗粒黑云母花岗岩	10.1	10
	过渡相	7.4	3	过渡相	5.6	3									
	中心相	10	3	中心相	12.5	6									
第二阶段	细粒黑云母花岗岩	13.1	4	中细粒二云母花岗岩	10.5	3	中细粒黑云母花岗岩	15.6	12	细粒黑云母花岗岩	12	4	中细粒黑云母花岗岩	12.2	4
第三阶段				细粒黑云母花岗岩	9.7	2	细粒含石榴石花岗岩	19	11				细粒黑云母花岗岩	14.5	3

在花岗岩岩浆作用晚期形成的岩脉中，铍的含量变化较大。细晶岩中铍的含量一般比母岩高，平均为 21ppm，最低含量为 4ppm，个别最高含量达 290ppm。而基性岩脉中铍

的含量显著下降，为5—5.8ppm。

花岗岩中铍主要以分散状态在造岩矿物中分布，只有少数花岗岩在分异作用过程中，铍随着挥发分的增高而富集，并在晚期花岗岩中析出绿柱石。据矿物百分含量资料统计，铍在长石中占花岗岩中铍的含量的62—88%，黑云母中占1—5%，白云母中占27—34%，石英中占7%，故长石在花岗岩中为铍的携带矿物(表3-20)。

表3-20 花岗岩矿物中铍的含量（ppm）

矿物	Be含量	矿物	Be含量	矿物	Be含量
斜长石	5—10	黑云母	1—37	石榴石	4—6
微斜长石	1—7	白云母	10—56		
石英	<3	角闪石	5—10		

造岩矿物中铍的含量变化经常与岩体中元素的原始含量成比例，这一规律性在云母类矿物中较为明显。通过对我国近60多个云母样品的系统分析，结果表明不同云母类矿物中铍的含量变化与各地质作用中铍的含量有同步增减的关系。如湖北幕阜山花岗岩，第二阶段花岗岩中铍比第一阶段高78%，相应的第二阶段花岗岩黑云母中的铍比早阶段高104%（表3-21）这与铍在云母中较易进行类质同象有密切关系。

表3-21 花岗岩及黑云母中铍含量的变化

花岗岩			黑云母		
样品号	岩性	ppm	样品号	产状	ppm
M_c-138	第一侵入阶段边缘相	2.5	M_f-138	第一侵入阶段边缘相	2.5
M_c-107	第一侵入阶段中心相	4.2	M_f-107	第一侵入阶段中心相	4.8
M_c-122	第二侵入阶段细粒黑云母花岗岩	7.5	M_f-122	第二侵入阶段细粒黑云母花岗岩	9.8

铍在硅酸盐矿物中的类质同象常需要高价离子补偿能量，因此岩石中高价阳离子含量高时，可以提高铍在岩石中的分散性而不利于集中(如广西姑婆山，江西西华山花岗岩中锆、镧、钇等含量较高，达60—250ppm，这些岩体中铍的含量虽较高，但不形成铍矿物析出)。花岗岩结晶过程中高价阳离子（REE及Ti）含量不多，并且大部分在酸性岩早期岩浆结晶过程中析出，并形成单独的矿物(如钛铁矿、独居石，磷钇矿等)，因此花岗岩中高价阳离子含量相对降低，从而使铍在硅酸盐矿物中进行类质同象置换时受到一定的限制。所以铍在花岗岩中形成有限分散，有利于在岩浆期后伟晶作用、气成-热液作用中进一步地得到富集。侵入岩中铍的含量常随岩石中氟含量的增加而升高（图3-13)。

碱性岩中铍的地球化学研究得比较少，但它的地球化学行为与酸性岩有着明显区别。碱性岩中铍的含量约为7—11ppm，比酸性岩高0.5—1倍，在碱性岩中铍的含量变化较大。如苏联博戈托罗碱性岩中为2ppm，艾罗文岩体中为5ppm，希宾霞石正长岩中为7ppm，洛沃泽尔碱性岩中为12ppm。我国某些碱性正长岩中铍的含量达15ppm，比黑云母

花岗岩中铍的含量高 1—2 倍。个别碱性岩脉中含量较高，梅耶维斯(1966)测定霞石正长岩脉中铍的含量高达 700ppm。在碱性岩中铍主要分散在造岩矿物中，不形成单独的铍矿物；一般霞石、辉石、钠钙闪石中铍的含量较高，长石、霓石、异性石中则较低。碱性岩矿物中含量达 1—30ppm，一般比花岗岩矿物中含量高，这与碱性岩中含高价离子多有密切关系。由于碱性岩中铍主要成 $(BeO_4)^{6-}$ 络阴离子存在，当介质含大量高价离子时，使铍易于在硅酸盐矿物中成类质同象而导致铍大量分散，这样就不利于铍在碱性岩浆晚期富集。事实上，目前仍未发现与碱性岩有关的铍矿物。

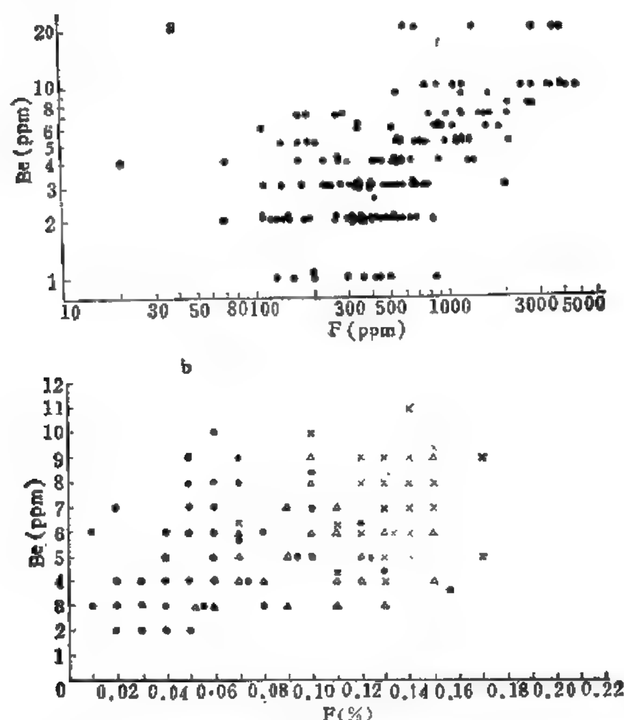


图 3-13　新生代硅质火山岩（a）及硅质火山玻璃（b）中铍与氟的关系
（图 a 据柯兹等，1962；图 b 据格里费兹等，1963）

△——取自南爱达荷州(美)的样品；●——取自卡斯卡得（Cascade）火山的样品；
×——取自萨帕（Sappa）建造的珍珠岩

（二）伟晶岩中铍的地球化学

在伟晶岩阶段铍的富集与不同母岩有密切关系，花岗伟晶岩从早期到晚期发育过程中可以形成一系列铍矿物，而碱性伟晶岩中铍矿物则很少形成，这与它们处于不同的地球化学环境有关。

在正常花岗伟晶岩中，铍的迁移富集与伟晶岩不同发育阶段有着密切关系，花岗伟晶岩中铍的含量达 18—720ppm，比母岩高达 2—100 倍。通常铍在伟晶岩中随着往晚期挥发分的增加而富集。早期文象伟晶岩、块状微斜长石伟晶岩中铍不产生富集，并有时含量比母岩低（表 3-22），由于早期伟晶岩中铍的分散量低，因此可以使铍在伟晶岩晚期结晶阶段产生富集。随着挥发分（F、Cl、OH）的增加有利于铍成络合物迁移，并在晚期产生富集，铍可以和硅、铝结合而形成单独矿物——绿柱石析出，并一直延续到气成-热液阶

表 3-22 在原生花岗岩及伟晶岩早期结晶阶段中铍的含量（ppm）

矿 床	花岗岩	文象伟晶岩	块状微斜长石伟晶岩
乌克兰	2	<0.5	1
阿尔泰	4—7	3—4	4—5
外贝加尔	4—5	3—7	2

段。此外，在一定的成矿构造条件下，某些早期阶段形成的微斜长石伟晶岩中，可以产生局部的绿柱石富集，有时可以形成有工业价值的铍矿床。

在伟晶岩作用阶段，铍的迁移主要决定于下列两个因素：

1）在相对封闭条件下，挥发分（如 F、OH、Cl、CO_2）含量相对增加。

2）碱金属浓度增加，尤其是钠和钾在上述条件下铍可以形成碱性的氟化铍络合物或碳酸盐络合物，$K_2(BeF_4)$，$Na_2(BeF_4)$，$K_2(BeCO_3)_2$ 等进行迁移。当介质条件产生变化时，尤其是在 pH 增加的条件下，可以使铍络合物产生分解而沉淀，形成不同的铍矿物，其中以绿柱石为主。索洛多夫按特征矿物将含铍伟晶岩分成四类（表 3-23）。不同伟晶岩及不同伟晶岩带中铍的含量产生有规律的变化，边缘带②、③的铍含量高于中心带①、④。在钠长石化带经常含铍量较高，中心带亦有一定量富集，可以析出绿柱石。一般在分散量不高，含绿柱石花岗伟晶岩中铍的含量主要取决于绿柱石含量（图 3-14）。

表 3-23 不同类型伟晶岩中铍的含量

伟晶岩类型	Be含量（ppm）	富集带	富集带中 Be 的含量（ppm）	Be 聚集带中的主要矿物
①微斜长石伟晶岩	18—72	中心带	108—180	石英、白云母
②钠长石云母伟晶岩	144—180	边缘带中心带	360—940	细粒钠长石、石英、云母
③钠长石伟晶岩	360—720	边缘带	1000—1800	叶钠长石
④钠长石锂辉石伟晶岩	43—126	中心带	70—140	锂辉石

伟晶岩不同作用阶段铍的含量不同，并可以形成不同世代绿柱石。原生结晶阶段早期的块状微斜长石伟晶岩可以形成粗大结晶低碱绿柱石。晚期可以形成含高碱绿柱石。伟晶岩不同交代阶段可以形成含碱绿柱石或锂铯绿柱石。交代阶段除形成绿柱石外，在晚期的酸性淋滤阶段的云英岩化作用，可以使早期形成的铍矿物受到溶解，重新形成许多次生铍矿物（如似晶石，硅铍石，含水硅铍石和磷酸盐矿物）。但在交代阶段形成的铍矿物，除白云母化，钠长石化阶段形成的绿柱石外，一般很少形成有工业价值的富集。

从上述可知，在花岗伟晶岩各作用阶段，铍主要以富集成独立矿物形式出现，只有少量呈分散状态在各矿物（如长石、云母）中。在这些伟晶岩中分散状态铍的含量与铍的富集量的关系可以用铍的富集系数 K 来表示，$K=\frac{k}{k+p}$，k 为铍矿物中铍的含量，p 为铍在伟晶岩中的分散量，如伟晶岩中不含绿柱石时一般 $K=0$，但当含 0.2% 的绿柱石时，K 值经常不小于 0.9（表 3-24），因此在花岗伟晶岩中铍是呈有限分散状态存在（图 3-15），这与花岗伟晶岩高价离子含量较低有关。

伟晶岩中呈分散状态的铍主要分布在钾长石、钠长石、云母中。在云母中铍的含量（0.001—0.005%）比长石（0.0002—0.001%）高，一般由弱分异伟晶岩到晚期强烈被交代伟晶岩的矿物中铍的含量增加，其中云母尤为显著。铍在矿物中产生类质同象，主要是由于

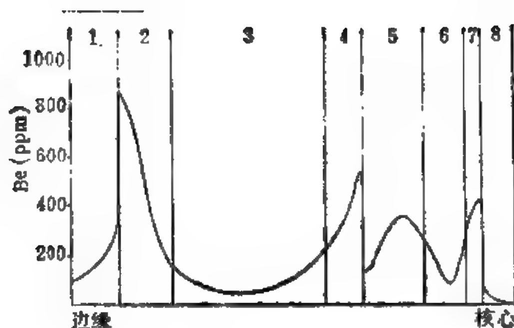


图 3-14　钠长石-微斜长石伟晶岩不同带中铍的分配(据索洛多夫，1962)

1——文象伟晶岩带；　2——含绿柱石的细粒钠长石带；3——巨块状微斜长石带；　4——石英-白云母带；　5——叶钠长石-锂辉石带；　6——石英-锂辉石带；　7——细片钠长石带；　8——块状石英带

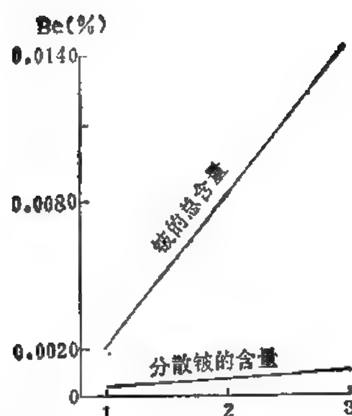


图 3-15　含铍伟晶岩中分散铍的含量与其总含量的关系

1——块状白云母-微斜长石伟晶岩；2——全分异白云母-微斜长石伟晶岩；　3——锂辉石-钠长石混合伟晶岩

伟晶岩中存在一定量高价阳离子 Nb、Ta、REE 等，起补偿作用。当这些元素含量高时不利于铍的集中，在有利条件(含铁和缺硼)和铍的含量高时，在富稀土伟晶岩中可以形成硅铍钇矿。

表 3-24　不同类型的伟晶岩

伟　晶　岩　类　型	Be 含量 (ppm)	$K=\frac{k}{k+p}\cdot 100\%$
不含稀有金属矿物的伟晶岩(无钠长石化)	2—10	0
含稀有矿物的伟晶岩(不含铍矿物)	10—25	0
含 0.01—0.1% 绿柱石的伟晶岩	10—57	40—80
含 0.2—0.5% 绿柱石的伟晶岩	100—250	80—95
平　　均	20	

研究者认为交线式伟晶岩的形成机理是：富挥发分的伟晶岩熔体与基性超基性岩或缺硅的碳酸岩作用，从围岩获取其本身缺少的组分，并给予围岩以 SiO_2、K_2O 和 F 等，形成所谓去矽伟晶岩。

交线式伟晶岩与上述纯线式伟晶岩有明显区别，主要是伟晶岩与围岩之间的元素产生广泛的交换，这是由于花岗岩伟晶岩与围岩成分有显著区别。在反应作用带中铍可以产生广泛分散，铍含量比基性与超基性岩高数倍。在不同作用带中铍的含量不同，随着与花岗岩侵入体的岩浆作用晚期形成的岩脉距离的增加而有规律地下降(表 3-25)，这证明铍的来源与伟晶岩有密切关系。由于伟晶岩经常产生去硅作用，使伟晶岩的成分产生明显变化，促使铍可以在不同条件下沉淀，形成不同的铍矿物(如绿柱石、翠绿柱石，似晶石、金绿宝石、硅铍石等)，并且可以富集成有工业价值的纯绿宝石矿床。此外，铍可以在交线式伟晶岩矿中广泛分散，分散量有时可占本类型矿脉中铍的总量的 50%。铍主要分散在珍珠云母、长石、金云母、阳起石、萤石、白云母等矿物中，含量达 1—6700ppm，含铍珍珠

表 3-25 交线式伟晶岩的不同作用带中铍的含量（ppm）

带	Be 含量	带	Be 含量
细鳞片状云母带	26	透闪石-滑石带	1—2
细片状金云母带	8—33	滑石-阳起石带	1—3
绿泥石带	9	滑 石 带	0—1

云母中铍的含量达 18—18800ppm，交线式伟晶岩中铍的分散性大于纯线式伟晶岩。

碱性伟晶岩中铍的地球化学行为与在酸性伟晶岩中有明显的区别，在这些伟晶岩中不形成铍矿物的大量富集。分析资料表明，碱性伟晶岩中铍的含量比母岩高，分异较差的伟晶岩中铍的含量与母岩相似，但一些被强烈交代的碱性伟晶岩中铍的含量有时达 0.02%，比母岩高 10 倍。由于碱性伟晶岩含大量高价阳离子（Ti、RE 等），同时 $(Na+K)>Al$，贫 SiO_2，铍可以成 $[BeO_4]^{6-}$ 络阴离子存在，所以铍很易在硅酸盐中形成类质同象广泛分散，如霞石、角闪石、霓石、方沸石、方钠石矿物中铍的含量达 0.01—0.014%，因此铍不易集中形成单独的矿物，只有在伟晶岩晚期的钠质交代阶段可以形成少量硅酸盐矿物，如斜方板晶石、双晶石、白闪石及次生的硅铍钠石等，这些矿物的形成可能是由于交代作用使早期含铍矿物溶解产生再沉淀积集的结果。

（三）气成-热液作用中铍的地球化学

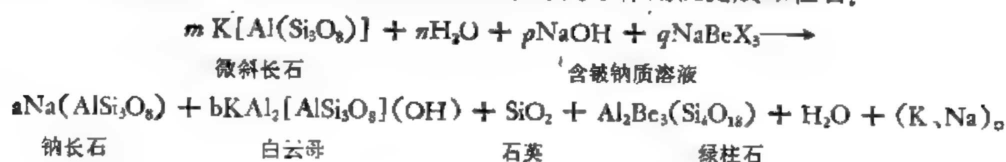
岩浆期后由于残余热液或粒间溶液与母岩作用的结果，在花岗岩中可以形成不同自变质交代作用（如钾长石化、钠长石化、云英岩化等）。在此作用过程中由于挥发分 F、Cl、CO_2、H_2O 等的增加，铍以 BeF_2 或 $Na_2(BeF_4)$，$Na[Be(CO_3)_2]$，$K_2(BeF_4)$ 等形式迁移，这些络合物在弱酸或弱碱介质中稳定，当介质 pH 产生变化时，往往在碱性增强情况下，这些络合物易于分解，出现铍的离子，再与其它元素化合成难溶的化合物沉淀，形成铍矿物。

在酸性岩中钾长石化发育时，主要是富钾的气成热液或粒间溶液与花岗岩母岩作用，斜长石中的钙钠为钾置换，形成钾长石。别乌斯指出，不同程度的钾长石化作用，铍的迁移与积集性质不同，并与 K_2O/Na_2O 比值变化有密切关系。例如在钾长石化作用不很强烈时，蚀变岩石中 $K_2O/Na_2O=1.2-1.4$，比值变化不大，此时钾长石化岩石中铍的含量（$2.4—2.6\times10^{-4}\%$）比未蚀变的岩石（$1.70—1.85\times10^{-4}\%$）高。但是花岗岩中钾长石化继续强烈发育时，岩石中 $K_2O/Na_2O=2-3$，比值产生明显增加，此种强烈钾长石化花岗岩中铍的含量（$0.7\times10^{-4}\%$）是未蚀变的岩石含量（$1.4\times10^{-4}\%$）的一半，这可能是交代作用中大量钾置换长石中钙和钠时引起斜长石晶格破坏，铍从矿物中被释放出来，但这一推论尚待于大量资料证实。在我国江西安福、西华山花岗岩中的钾长石化花岗岩的铍含量为 20—22.6ppm，比未蚀变黑云母花岗岩（18—21.7ppm）略高（表 3-26），故钾长石化作用中铍的地球化学特性有待进一步研究。

钠长石化花岗岩中铍的含量明显地比原岩高，在含绿柱石白云母-钠长石化变花岗岩中，铍的含量变化在 100—180ppm，一般钠长石化花岗岩中铍的含量约为 70—80ppm（表 3-27）。

在钠质气成-热液作用中，铍可以以 An(BeXm)（A——K^{1+}、Na^{1+}、Li^{1+}、Rb^{1+}，X——F^{1-}、Cl^{1-}、CO_3^{2-}）络合物广泛迁移。当钠质气成-热液与花岗岩作用使钠置换了钾，使

碱性增强而导致溶液中铍的络合物分解与硅铝等离子作用沉淀成绿柱石：



$$mK[Al(Si_3O_8)] + nH_2O + pNaOH + qNaBeX_3 \longrightarrow$$

微斜长石　　　　含铍钠质溶液

$$aNa(AlSi_3O_8) + bKAl_2[AlSi_3O_8](OH) + SiO_2 + Al_2Be_3(Si_6O_{18}) + H_2O + (K、Na)。$$

钠长石　　　白云母　　　石英　　　绿柱石

表 3-26　钾长石化花岗岩中铍的含量变化

（据李兆麟，1975）

岩　体	岩　性	平均含量（ppm）	变化范围（ppm）	K_2O/Na_2O
千亩田	黑云母花岗岩	8.7		1.17
	钾长石花岗岩	80(9)*	25—150	1.3
安福圩	第一阶段中粗粒黑云母花岗岩	5		1.8
	钾长石化中粗粒黑云母花岗岩	9.6(3)	8—11	
	第二阶段细粒黑云母花岗岩	12.5		1.4
	钾长石化细粒黑云母花岗岩	18.8(15)	13.5—32	
云霄白塔村	粗粒黑云母花岗岩		5.8(1)	1.4
	蚀变天河石化花岗岩		5.8(1)	1.3—2.5
	强蚀变天河石化花岗岩		3.5(1)	
西华山	中粒黑云母花岗岩	16.26(1)	9.6—28	1.0
	钾长石化中粒黑云母花岗岩	17.55	12.8—23.7	1.05—1.55

* 括号中为样品数。

表 3-27　钠长石化、白云母化变花岗岩中铍的含量（ppm）

变花岗岩的共生类型	平均含量
含绿柱石白云母-钠长石变花岗岩	71.5
含绿柱石矿物白云母钠长石变花岗岩	81.0
含铌、钽矿物锂云母-天河石钠长石变花岗岩	5.6
含锆、铌矿物黑云母-钠长石变花岗岩	6
含锆、铌稀土矿物	18

因此，往往在花岗岩钠长石化作用过程中，会使大量绿柱石富集，且均匀分布于蚀变花岗岩中，形成有工业价值的铍矿床。我国湖北某花岗岩中广泛发育钠长石化并与云英岩化相重叠，绿柱石在蚀变花岗岩中呈浸染状、囊状产出，形成有工业价值的铍矿床。但必须指出，自然界不是所有钠长石化花岗岩都可以析出绿柱石，这与钠质气成-热液中铍的含量有密切关系。如江西安福花岗岩钠长石化广泛发育，铍含量达 22—50ppm，比未蚀变花岗岩高一倍，但在钠长石化花岗岩中未见绿柱石析出。该区铍矿物的形成主要在伟晶岩阶段。浙江千亩田钠长石化花岗岩中铍的含量为 15—70ppm，但未见有绿柱石析出，该区铍主要在黑钨矿石英脉中富集。华南地区铍的富集有如下规律，在同一地区如果伟晶作用阶段铍大量富集，则气成-热液阶段相对变贫，反之，如果伟晶阶段中的铍不发生大量集中，则在气成-热液阶段或热液阶段中的铍会相对集中成矿。这是同一岩浆源中铍在伟晶作用和气成-热液作用阶段的分布处于一个矛盾统一体中，起着相互制约的作用。在钠长石化花岗岩中绿柱石常与其它稀有元素矿物（如铌铁矿）共生。铍除形成独立矿物外，还可在云母、长石中分散，含量达 25—30ppm。

在钠长石化作用以后，花岗岩中常常发育云英岩化，在空间与时间上二者都存在着密切的关系。花岗岩中由于钠长石化的结果而析出部分钾，并在晚期的气成-热液中富集。如果氟的含量增加，就会引起溶液性质改变而成为富氟的酸性溶液，与母岩作用时将产生酸性淋滤作用，铍在此作用阶段可以 BeF_2 及 K_2BeF_4 形式迁移，其稳定性比在钠长石化阶段稍大，能长久地保持在溶液中进行迁移。随着气成-热液不断往上移动，到花岗岩上部(如有良好的围岩盖层)，这些溶液被积聚起来产生强烈的云英岩化，铍及其它稀有及有色金属锂及钨、锡、钼等可以进一步富集。由于气成-热液与母岩产生酸性淋滤作用，大量铝被析出，这样会导致铍的化合物及络合物分解而沉淀，形成铍矿物（如绿柱石、硅铍石等)，并在蚀变花岗岩中均匀分布，形成有工业价值的铍矿床，与黑钨矿、辉钼矿、锡石、黄玉等矿物共生。云英岩化花岗岩中铍的含量可达 87ppm，比花岗岩高 17 倍。我国幕阜山、千亩田等云英岩化花岗岩中铍的含量达 38—380ppm，比母岩高 6—50 倍。此外，铍在云英岩化花岗岩中约有 10% 在造岩矿物中分散。不同类型云英岩中铍的含量不同，一般富云母-石英云英岩中铍的含量较高。

当含铍热液侵入到成矿裂隙构造中时，可以形成脉状气成-热液铍矿床。在花岗岩中石英脉边缘产生明显云英岩化的围岩蚀变，铍在非完全淋滤带石英-云母云英岩中含量明显地升高，并可以析出绿柱石，溶液酸性下降（表 3-28)。在石英云英岩中析出的铍可以在沉淀带云母云英岩中富集，近脉边缘铍的含量比母岩高近 30 倍。铍在热液中多成铍氟化物运移，当产生云英岩化时从围岩中析出铝，同时成矿溶液中大部分氟加入到黄玉云母中，因此成矿溶液的酸度下降，温度亦下降，导致铍络合物分解，形成绿柱石矿物。一般在脉边缘云英岩较宽时，绿柱石多在近脉壁富集或在脉中不均匀分布，并与黑钨矿、锡石共生，形成有工业价值的钨-铍矿床，如我国浙江千亩田钨-铍矿床，江西西华山钨矿床亦有绿柱石共生。

表 3-28　不同脉型云英岩化带中铍的含量（ppm）

岩　性	黑钨矿-绿柱石石英脉矿床						黑钨矿石英脉矿床		
	W　型			Be　型					
	平均含量	含量变化范围	样品个数	平均含量	含量变化范围	样品个数	平均含量	含量变化范围	样品个数
黑云母花岗岩	5—8	4—7	5	7.5	7—8	2	28.4	21—37	16
云英岩花岗岩		10—27	2	46	25—72	5	18.5	8.3—35	4
正常云英岩带		5—15	2	56	49—74	5		8—20	2
富石英云英岩带	4.6.	3—6	5				7.1	6.4—8	3
富云母云英岩带		21	1		150	1	32.5	32—33	2

（四）夕卡岩中铍的地球化学

气成-热液进入到碳酸盐围岩时，铍的地球化学行为与上述酸性围岩有着明显区别。首先含铍气成-热液溶液中的铍主要以 BeF_2 形式迁移，只有部分成 K_2BeF_4，其次，钠钾作用比硅酸盐类围岩弱。当气成-热液与碳酸质围岩作用时，首先溶液中的氟被析出，并与围岩的钙质结合形成大量萤石，这时成矿介质由于氟的减弱，溶液的酸性降低，pH 值增加，导致铍沉淀形成许多缺硅或缺铝的铍矿物(如塔菲石、金绿宝石、似晶石、日光榴石等)，这些矿物的形成都与围岩或成矿溶液中 Si/Al 比值的变化有着密切关系。因此在不

同空间和时间上的溶液中，Si/Al 比值的变化将会直接影响到不同种类的铍矿物的形成。往往在同一夕卡岩矿床的不同夕卡岩带，由于 Si/Al 比值的不同，将会形成缺硅的金绿宝石带，或缺铝的日光榴石、似晶石带。前者 Si/Al 的原子比小于 2（从 0.1—2），后者 Si/Al 比值为 2—3。

含铍的接触交代型矿床，常具条纹状结构，称含铍条纹岩。条纹状构造是由深色矿物（磁铁矿）及浅色矿物（氟石及含铍矿物）相间构成，它们的形成是由于不同元素（主要是铁、硅、铍等）在成矿介质中由于 pH 值产生变化而沉淀。据实验结果证明，铁和铍的氟化物可以在不同酸碱条件下沉淀成铍和铁的氢氧化物如表 3-29。

表 3-29　铁和铍的氟化物变成氢氧化物沉淀的 pH 值范围

化　合　物	pH 值范围
$FeF_3 \longrightarrow Fe(OH)_3$	3.6—6.7
$BeF_2 \longrightarrow Be(OH)_2$	6.3—11.8
$(NH_4)FeF_4 \longrightarrow Fe(OH)_3$	5.5—7.2
$Na_2BeF_4 \longrightarrow Be(OH)_2$	8.0—11.8

因此，当含铁和铍的酸性氟化物溶液与围岩作用时，由于溶液前缘地带 pH 增加，呈气成-热液溶液的铁和铍氟化物变得不稳定，而开始沉淀。从上述实验可知，最先沉淀的是铁的氢氧化物，当pH继续增加到 6 或 8 时，则铍开始继铁的氢氧化物沉淀出来，如此不断依同样方式沉淀，并重叠在最初形成条带之上，结果形成非常细薄的条纹构造。

此外，灰岩中 SiO_2 的绝对含量对夕卡岩中铍的地球化学行为有影响，当 SiO_2 较高时［如有大量的硅酸盐矿物（如符山石等）］，将导致铍的大量分散，如符山石中铍的含量可达 $36\cdot10^{-4}$—5.4%，金云母、透辉石、石榴石、透闪石中达 0.005—0.0214%，并不利于铍矿物形成。

铍在上述夕卡岩中的地球化学行为可知，含铍气成-热液与碳酸质岩石作用时，可以使铍发生广泛沉淀形成有工业价值铍的矿床。

（五）热液作用中铍的地球化学

热液作用中铍的地球化学行为研究的较少，但是在低温碳酸盐矿脉中有铍的矿化，在多金属矿床中后期矿化阶段有日光榴石出现。在阿尔卑斯型矿脉中发现蓝柱石、整柱石的铍矿物，这证明在热液作用阶段，铍亦具有广泛迁移的性能。

在热液作用中铍矿物的形成，可能取决于 S 和 O的状态，在成矿溶液中（如富含 S、Fe、Zn 时，一般可形成日光榴石组矿物）。如果氧化电位高时，则日光榴石组矿物不能形成，只可出现氧化物。在矿床中铍矿物以似晶石较为常见，蓝柱石、整柱石、硬沸石则较少。

此外，六十年代，美国曾发现含铍火山岩这一新的矿床工业类型，其成因与气成-热液交代有关。该矿区硅铍石、似晶石在中新世火山凝灰岩中不均匀分布，或成局部富集。火山凝灰岩中铍的含量达 0.25—1.5%，局部达 1.8—10.7%，矿层厚度这 6 米。而火山岩中气成-热液交代作用可使铍富集。

三、表生作用中铍的地球化学

在表生作用中的铍矿物(如绿柱石、似晶石)均不易风化,但由于其硬度大、性脆及比重小,往往可被机械破碎成碎屑迁移,在矿床残积、坡积层中积聚或集中成砂矿。

但某些铍矿物(如日光榴石)、碱性钠铍硅酸盐(如白闪石、斜方板晶石、双晶石等)在表生作用中易于变化。当氟石受到$(SO_4)^{2-}$作用时所产生的HF(氟酸)能与硅酸盐矿物作用,使难风化的硅酸盐铍矿物产生分解,铍被转移到溶液中迁移。据分析资料表明,表生作用中转入溶液的铍大多数是来自含铍的造岩矿物,而很少来自铍矿物本身。在溶液中铍可成(如$MeBeF_3$,Me_2BeF_4)氟的络合物形式迁移,其迁移性质与铝相似。因为它们的离子电位相近,所以往往共同迁移;由于铍的离子半径小,有较强主极化力,较高的离子电位,因此Be^{2+}离子表面有很强的离子场能量,能被分散相质点吸引而沉淀。一些风化程度高的含粘土矿物、风化花岗岩中,铍的含量能比未风化花岗岩高2—3倍。不同成因的粘土中铍的含量不同,一般残积土中铍的含量($3—300 \times 10^{-4}\%$)比再沉积的粘土中($0.2—5 \times 10^{-4}\%$)高。火成岩土壤中为$7 \times 10^{-4}\%$,近于火成岩的克拉克值。苏格兰土壤中平均为$6 \times 10^{-4}\%$。在碱性岩风化土壤中含量较高,希宾碱性岩风化而成的粘土矿物中铍的含量达$100 \times 10^{-4}\%$,比母岩高60倍,霞石正长岩的铝土矿中为5—60ppm。

由于铍吸附性能的影响,它在表生作用的活动性较差。在地表水中铍的含量为0.5—17ppb,河流中为$0.5 \times 10^{-1}—5.7 \times 10^{-1}$ ppb。苏联西伯利亚地表水中平均为2×10^{-1} ppb,与河水中铍的含量相似。地下水中铍的含量较高,达0.5—57ppm,海水中铍的含量低于河流中的含量,太平洋中铍的含量为$2 \times 10^{-4}—9 \cdot 10^{-4}$ppb。

沉积作用中铍的分布比较广。在河水及海水、湖水的沉积物中铍的含量较低($< n \times 10^{-5}\%$),粘土沉积物中铍的含量比砂岩高一倍,砂岩中铍的含量少于1ppm,远海粘土大致为2.5ppm,大陆再积粘土及河流沉积土中为2—3 ppm,近海岸沉积粘土中较高,达7 ppm。太平洋锰结核,近海岸沉积物褐铁矿结核中为12ppm,盐湖泥中少于1ppm。页岩中铍的含量达3.8ppm,与黑云母花岗岩含量相近。灰岩中铍的含量较低,为0.*n*ppm,白云岩中 <0.2—4ppm(表3-30)。

表3-30 沉积岩及变质岩中铍的含量(ppm)

岩 性	含量变化范围	平均含量	参 考 文 献
远海粘土(太平洋大西洋)	2—3	2.6	麦维尔,1960
苏联不同地区的粘土(46个混合样)		3	别乌斯,1966
美国不同地区的页岩(181个样)		<3	华耐尔等,1959
苏联页岩		2	斯奈莱夫尔,1959
铝土矿的平均(10个样)		9.7	南京大学地质系,1964
砂岩(意大利)	1—2.5	1.6	派努西尼,1943
美国不同地区的灰岩		<1	沃莱夫,1959
苏联不同地区的灰岩	<0.2—2.0		别乌斯,1966
千枚岩		3.6	本文
片岩	1—5	2.6	方金栋,1965

(一) 生物作用中铍的地球化学

土壤中之铍可被植物所吸收。通过煤及煤灰的分析，煤中平均为 1.37ppm，煤灰中为 27.1ppm，铍在煤灰中的含量随着 CaO/MgO 比值的增加而增加(图 3-16)，可能是由于粘土参加到煤层的影响，在植物灰中铍的含量为 250ppm，牧草中达 3.6ppm，在紫花苜蓿(allfalfa)、大麦、莴苣的营养液中铍的含量达 0—10ppm。如果土壤中铍的含量过高，可以出现"铍的佝偻病"，这是由于过量的铍到生物体中组成铍的磷酸盐，使生物缺大量磷酸盐，结果出现"佝偻病"。

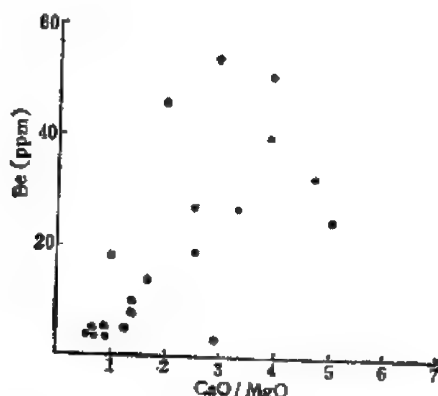


图 3-16 煤灰中铍的含量与 CaO/MgO 成函数关系(据杰德瓦伯，1964)

四、变质作用中铍的地球化学

变质岩中铍的含量研究得比较少。一般变质岩中铍含量较低，平均约为 3.5ppm，变化在 0.5—8 ppm，在日本领家(Ryoke)变质带的片麻岩中平均为 2.6 ppm，个别达 9.5 ppm。我国部分变质岩中统计平均为 2.6ppm，其中角岩为 2.3ppm，千枚岩中为 3.6ppm，石英绢云母片岩中为 1.9ppm。

第三节 铷 和 铯

铷、铯分别在 1860 和 1861 年被发现，它们位于第五、六周期第一族位置上。

一、铷、铯的地球化学特征

铷有二个同位素，它们的相对丰度是：Rb^{85}——72.15% 和 Rb^{87}——27.85%。其中 Rb^{87} 具放射性，在地球化学中 $Rb^{87} \xrightarrow{B^{1-}} Sr^{87}$ 放射性衰变十分重要，由于 Rb^{87} 半衰期较长——5×10^{10} 年，因此借助 Rb^{87}/Sr^{87} 比值的变化可测定岩石、矿床的年龄。铯只有一个同位素 Cs^{133}。

铷和铯的主要地球化学参数如表 3-31 所列。

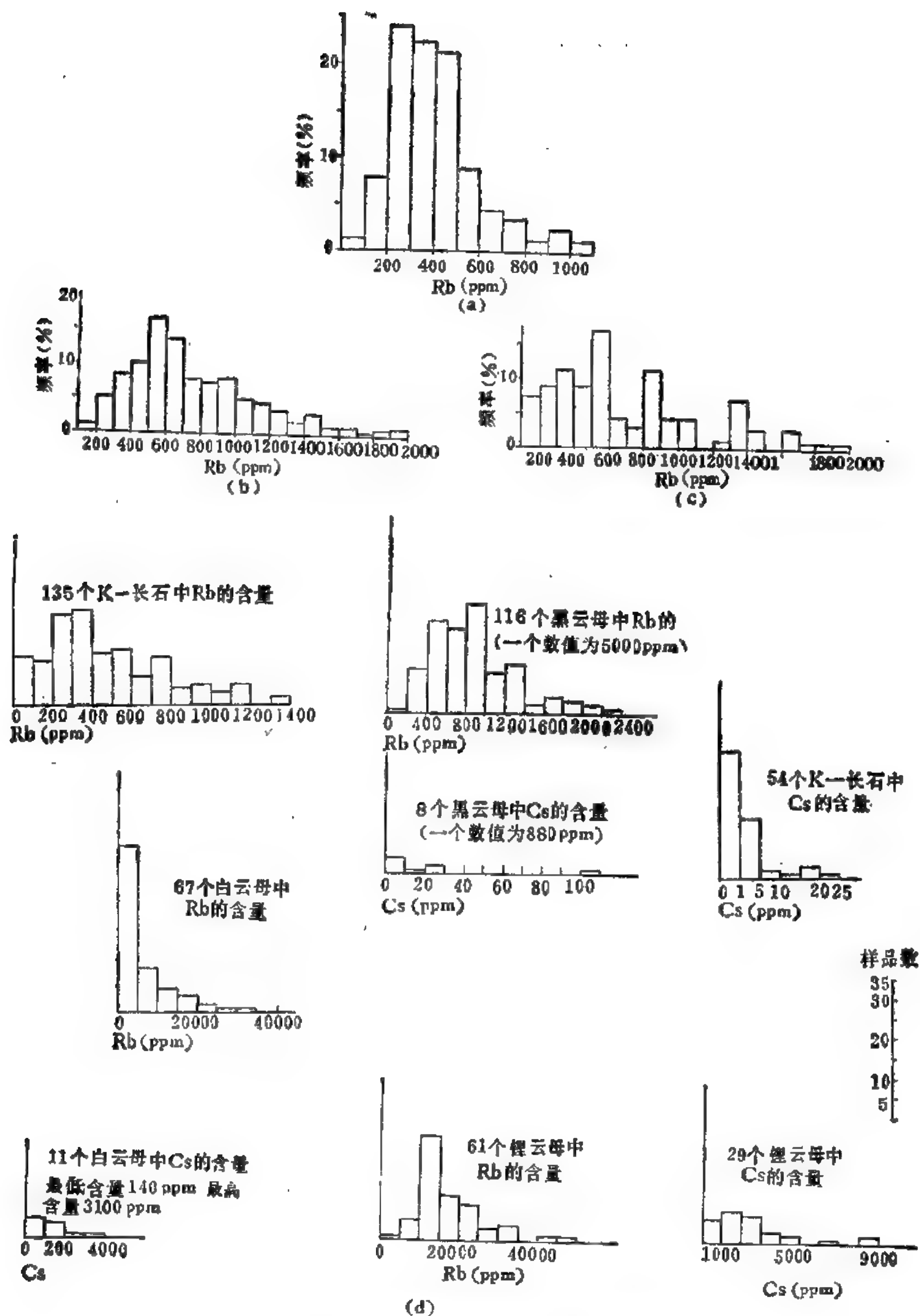


图 3-17 不同造岩矿物中铷的分配直方图

(a)——203 个钾长石； (b)——261 个黑云母 (10 个值约为 2000ppm，最大值为 4145 ppm)；
(c)——70 个白云母 (13 个值约为 2000ppm，最大值为 22370 ppm)； (d)——不同造岩矿物中铷、铯的分配直方图

表 3-31　铷和铯的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Rb	37	85.47	55.9	1.532	38.89	688	$4P^65S^1$	0.8	90
Cs	55	132.91	70	1.8785	28.5	690	$5P^66S^1$	0.75	3
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
1+	2.475	2.16	1.47	4.176	$Rb^{1+} \longrightarrow Rb$, −2.925			0.68	0.33
1+	2.655	2.35	1.67	3.893	$Cs^{1+} \longrightarrow Cs$, −2.923			0.60	0.30

铷、铯均属碱金属元素，为银白色金属，有伸延性。由于离子半径均较大，易于失去外层电子，故离子电位和电负性均较小，可与氧形成具有离子键的化合物。

铷、铯是典型的亲岩分散稀碱元素。铷在自然界主要以分散形式存在，不形成单独的矿物；铯在自然界的单独矿物仅有三个，铯榴石（22—36% Cs_2O）、Rhodizite（5—7.5% Cs_2O）、铯锰星叶石（11.6%Cs_2O）及氟硼钾石[0—11%(Cs)]。

由于铷、铯离子半径较大，在结晶化学性质上与钾铊相近似，故铷和铯常在长石、云母等含钾矿物中产生类质同像。铷在云母中含量可达 2—3%，比地壳中平均含量高 10—100 倍(图 3-17)。

此外，铷还可存在于绿柱石的六方孔道构造中。因铯和钾的离子半径相差较大达 25%，故与钾的类质同象能力不及铷。一般钾矿物中铯含量较低，只有在天河石中含量较高，达 0.1—3%(Cs_2O)。因铷与铊的离子半径相近，故可在矿物中产生类质同象。因在岩浆作用中（铷、铊）活动性质相一致，故 Rb/Tl 比值相接近。由于钾、铷、铯、铊离子半径相似，因此地球化学作用中常以 K/Rb、K/Cs、Rb/Cs、Rb/Tl 比值作为地球化学指示剂。

铷、铯还可以存在于矿物的气-液包裹体当中。

（一）铷、铯在宇宙及地球中的分布

铷、铯在宇宙中的丰度，不同作者的统计值如表（3-32）。在太阳中 Rb 的含量为 9.5（$Si=10^6$），K/Rb 比值为 777，不同类型陨石中铷、铯含量的统计数据如表 3-33，在球粒陨石及碳球粒陨石中铷、铯含量比无球粒陨石，石铁陨石中高，K/Rb 比值在球粒陨石中近 300，Rb/Cs 比值变化在 23—211，在玻璃陨石中铷、铯含量比球粒陨石高达 23—40 倍，不同地区玻璃陨石中铷含量不同，澳大利亚铷为 94ppm，菲律宾和印度为 117—119 ppm。铯为 2.5±0.82ppm，变化在 1.4—4.2 ppm，K/Cs 比值变化在 5048—12571 平均为

表 3-32　铷、铯的宇宙丰度（Si 原子数$=10^6$）

元　素	戈尔德施密特 (1937)	布　朗 (1949)	尤　瑞 (1952)	阿伦斯 (1961)	卡梅伦 (1966)	克莱顿 (1961)
Rb	6.8	7.1	15	7.1	5.0	4.24
Cs	0.1	0.1	1.3	0.456	0.456 (1959)	0.13

表 3-33　不同类型陨石中铷、铯含量（ppm）

陨石类型	Rb 变化范围	Rb 平均值	Cs 变化范围	Cs 平均值	K/Rb 变化范围	K/Rb 平均值
普通球粒陨石	0.84—4.9	2.4	0.0046—0.913	0.1042 (62)	186—396	293
无球粒陨石	0.13—1.78	0.41	0.0052—0.284	0.0498 (7)	740—4046	1631
碳球粒陨石	1.2—2.3	1.65	0.045—0.188	0.1334 (8)	195—273	257
石铁陨石	0.033—1.15	0.59	0.0027—0.036	0.0198		
中铁陨石				0.020 (2)		
玻璃陨石	64－135	99	1.4—4.2	2.5±0.83	162—275	207

7570。

在月岩中铷、铯含量列于表 3-34，在月海玄武岩及高地岩石中铷、铯含量比克里普岩低，月海玄武岩中除一个样品为 5 6ppm 外，平均含量少于 1ppm，铯为 0.067ppm，月岩的斜长岩中铯的含量较低，克里普岩中含量较高，达 16ppm，K/Rb 比值与地壳中玄武岩相近似。

表 3-34　月岩中铷、铯的含量（ppm）

岩石类型	Rb 平均值（ppm）	Rb 含量变化	K/Rb	Cs 平均值（ppm）	Cs 含量变化	Rb/Cs
月海玄武岩	0.89	0.8—0.99	290—710	0.067	0.015—0.16	12—36
克里普岩	16.3	3.9—33	200—490	0.8	0.23—1.4	13—27
高地岩石	1.7	0.02—7.[illegible]	130—1660	0.126	0.0012—0.53	10—25
细粒土				0.222	0.07—0.79	11—24

表 3-35　地球各层圈中铷、铯的含量（ppm）

	地球	地壳		上地幔	下地幔	地壳丰度	
		海洋	大陆			维诺格拉多夫 （1962）	泰　勒 （1964）
Rb	2.9	3.5	113	2.6	2	150	90
Cs	0.12	2.8	1.1	0.3	0.1	3.7	3

地球中铷的含量为 2.9ppm，铯为 0.12ppm，在地壳中铷的含量为 90ppm，铯为 3ppm（表 3-35）。

二、内生作用中铷、铯的地球化学

（一）岩浆作用中铷、铯的地球化学

铷、铯在岩浆作用过程中总的规律是由超基性岩到中性岩及酸性岩而增加(表3-36)，随着岩浆分异作用，挥发分的增加及钾含量升高，铷、铯往往在晚期富集。岩浆作用中铷、铯在钾矿物中都可以形成广泛的类质同象，但是由于元素在一定物理化学条件下迁移与富集的性质不同，因此表现出不同的规律性(如超基性岩到中性岩中钾比铷增加得快，而由中性岩到酸性岩则相反，铷增加二倍，钾增加一倍)，K/Rb 比值从超基性岩到中性岩

升高，而从中性岩到酸性岩则下降。此外，铷和铊由于半径相似，因此与钾有着相同的置换能力，同时挥发分亦起一定的富集作用。岩浆作用中铷与铊都有一定的关系，一般它们都在酸性岩中富集。Rb/Tl 比值变化不很稳定，在超基性、基性和中性岩中为 200—225—200，而酸性岩中则下降至 130，这说明在酸性岩浆阶段铊比铷有更大的富集性，这是因为铊与挥发分结合能力比铷大，所以往往在晚期岩浆作用阶段铊比铷增加得快（表 3-37）。

K/Cs 比值在岩浆作用过程中的变化与 K/Rb 相似，由基性岩的 3000 增加到中性岩的 11500，从中性到酸性岩则下降为 6680。

表 3-36 不同类型岩石中锂、铷、铯的含量（%）

元 素	超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩
Li	0.00005—0.0026	0.0002—0.0030	0.003—0.0035	0.002—0.018
Rb	0.0001—0.0002	0.0012—0.0045	0.011—0.040	0.007—0.01
Cs	0.00001—0.0000n	0.0001—0.0011	0.0002	0.0004—0.0005

表 3-37 不同类型岩石中 Rb、Tl 的含量变化（ppm）

岩石类型	Rb	Tl	Rb/Tl	岩石类型	Rb	Tl	Rb/Tl
辉长岩	45	0.35	130	闪长岩和辉长闪长岩（第一期）	70	0.7	100
闪长岩-英闪岩	120	0.6	200	花岗岩、花岗闪长岩（第二期）	170	1.3	138
花岗闪长岩、花岗岩	270	1.7	160	浅色花岗岩（第三期）	250	2.5	100

Rb/Cs 比值变化较大，在超基性岩中为 20，基性岩中为 40，中性岩中为 500，酸性岩中为 400，在岩石中一般铷含量大于铯。由于上述岩浆作用过程中元素对的变化往往与不同岩浆分异作用过程有密切关系，因此某些元素对 K/Rb，K/Cs，Rb/Tl 等比值的变化可作为岩浆演化过程的指示剂。

在超基性岩、基性岩中，铷、铯含量低于地壳的平均含量，橄榄岩中铷的含量较低，少于 1ppm，约为 0.39ppm，K/Rb 比值为 278。层状构造镁铁带状岩中较高，达 4.11ppm。此外在榴辉岩中的含量比橄榄岩中高，达 18.1ppm。在斜长岩中铷的含量较低，为 2.6ppm。由于钾含量高，因此 K/Rb 比值为 2431，高于其它超基性岩。在辉长岩中铷的含量为 45ppm。

铯在超基性岩中一般含量很低，不到 0.1ppm，K/Cs 比值近于 11520；榴辉岩中铯含量较高，达 5.9ppm，K/Cs 比值为 1817；在金伯利岩中铯的含量为 6ppm，K/Cs 比值为 5100，辉长岩中为 0.1ppm。

中性岩铷、铯含量略高于地壳平均含量，闪长岩中铷的含量比基性岩高，达 88ppm，正长岩中为 110—550ppm，铯在这些岩石中均低于 1ppm，辉长闪长岩中达 3ppm，与克拉克值相近。

在碱性岩中铷、铯的含量均高于地壳平均含量，碱性岩中铷的含量变化较大。据 60 多个碱性岩统计，铷的含量变化在 40—550ppm，平均为 175ppm，K/Rb 比值变化在 78—795。据 6 个岩体统计，铯的平均含量为 1.96ppm，变化在 0.6—5.6ppm。在苏联伊尔列斯基等霞石正长岩中达 40—50ppm，不同地区碱性岩中含量不同（表 3-38）。在碱性岩中铷铯含量由早期到晚期增加，K/Rb 比值则下降（表 3-38）。苏联阿尔达碱性岩中铷的含量

表 3-38 苏联、挪威、加拿大等国碱性岩中铷的含量

元素	洛沃泽尔碱性岩体岩相(苏联)			依路里曼沙卡侵入岩(格陵兰)			斯特金洛尔霞石正长岩(挪威)(16)*	阿达那俄霞石正长岩(加拿大)		
	1	2	3	辉石正长岩	花岗岩	钠质火成岩		BM_1	BM_2	BM_3
Rb	130	230	320	200	411	333	115	40	70	70
Cs	0.8	1.4	2.3							
K/Rb	287	183	116	212	78	90	579	795	560	737

注：1——霞石正长岩；2——磷霞岩、流霞正长岩，异性霞石正长岩等岩石平均；3——异性石流霞正长岩斑状——流霞正长岩，嵌晶结构方钠石正长岩等平均；*——16 个岩体平均。

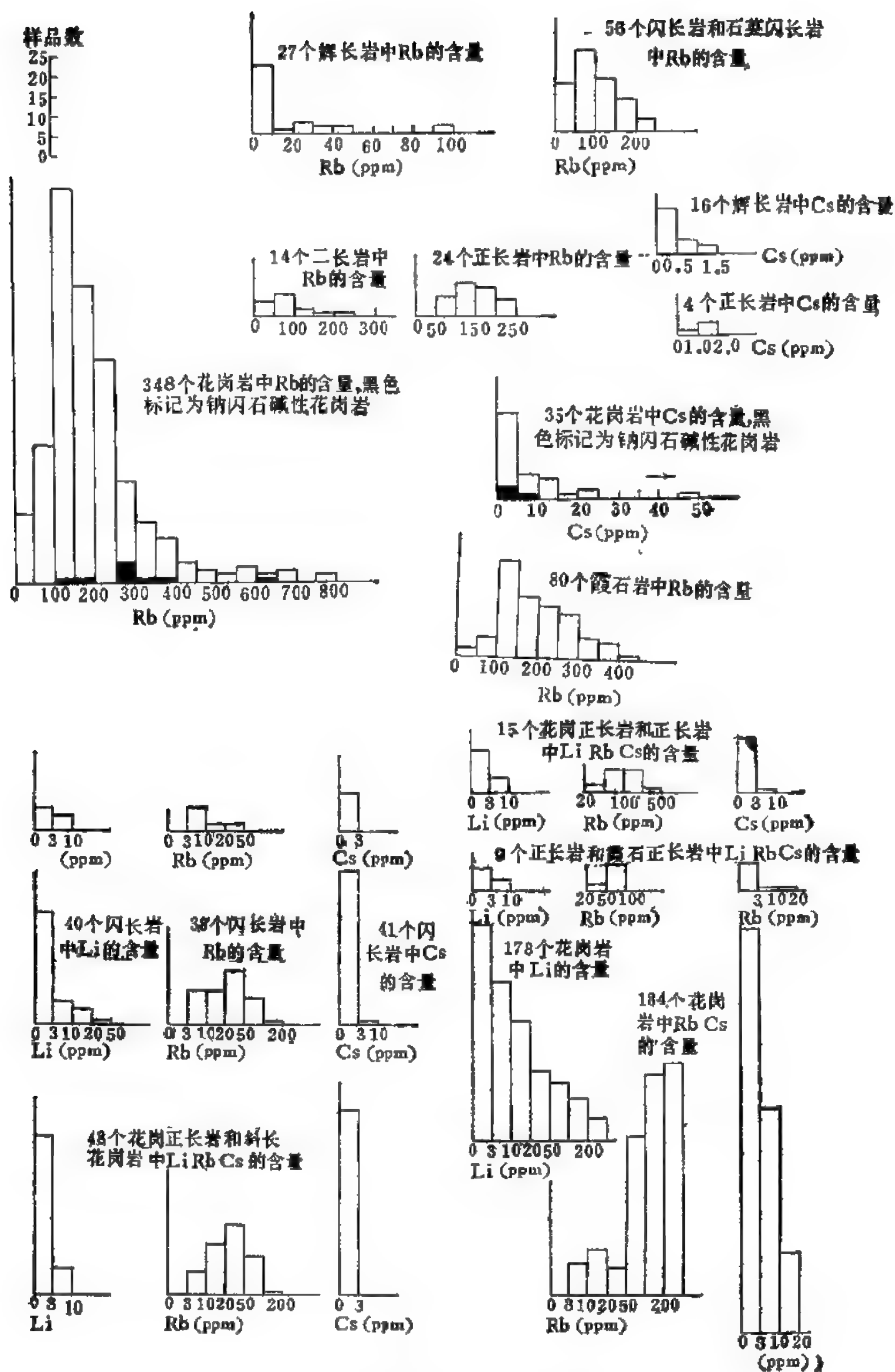
变化较大，为 240—950 ppm，平均含量高达 400ppm，K/Rb 比值接近于 184。

在碱性岩中，铷、铯主要分散在含钾的造岩矿物中(如黑云母、角闪石，微斜长石、霞石等)，含量达 0.*n*—0.000*n*%，在碱性岩中一般钾的含量高的岩石(如流霞正长岩，异性霞石正长岩)，铷含量亦高，而以钠质矿物为主的岩石(如磷霞岩、霓霞岩、霞石方钠石正长岩)中，铷则较低，这与铷和钾有相似的地球化学特性，可以在矿物中成类质同象有关。

铷、铯是酸性岩中的特征元素。在花岗岩中铷、铯含量比酸性岩的平均值高近一倍，经常随岩浆分异挥发分及钾含量的增加而富集(图3-20，3-21)。据 90 个不同类型花岗岩体的统计，铷含量变化在 30—900ppm，平均值为 257ppm。据 16 个岩体的统计，铯的含量变化在 2—14ppm，平均值为 7.47ppm，比酸性岩平均含量高，Rb/Cs 比值变化在10—100。淡色花岗岩含量较高，达 12.3ppm，在花岗闪长岩中铯的含量变化在 3—16ppm，与花岗岩含量相似。在某些角闪石黑云母花岗闪长岩中铯的含量 21ppm，Rb/Cs 比值变化在11—12，在石英闪长岩中铯的含量较低，为 4.5ppm，Rb/Cs 比值为 16—38。不同类型岩石中铯的含量不同(图 3-18)。铯在花岗岩造岩矿物中，主要呈分散状态存在，在石英中含量很低，为 0—1.4ppm，在长石中变化在 2.2—11ppm，白云母中为 18ppm，黑云母中为3—186ppm，角闪石中为 4.2—17ppm，Rb/Cs 比值变化在 4—300，其中以长石较高，达 24—300，黑云母较低，达 4—40，从上述表明，铯主要在黑云母中富集。

不同类型花岗岩中铷的含量也不同(表 3-39)。在某些淡色花岗岩及含锂花岗岩中铷的含量变化分别为 164—250ppm，110—2300ppm。在同源多次旋迴的侵人岩中，铷、铯从早期到晚期升高，据希塔罗夫研究小拉宾岩体及达乌松研究苏沙梅尔斯基岩体，铷的含量均从早阶段到晚阶段增加。在小拉宾岩体，第 I 期铷的含量为 88ppm，第 IV 期为 187 ppm；苏沙梅尔斯基岩体第 I 期为 70ppm，晚期为 250—280ppm，按面积计算该岩体中铷的平均为 170ppm，与 B. A. 霍尔斯特马统计的世界不同地区花岗岩(66 个样品)中平均值(170ppm)相近似。南斯拉夫花岗岩中平均值为 180ppm(12 个样品统计)。在花岗岩中铷的分布与钾密切相关，不同类型花岗岩中 K/Rb 比值比较稳定，大部分在 160 左右。据 15 个岩体 42 个数值统计，K/Rb 平均为 190，变化在 100—344 之间。花岗岩中钾的含量增加，铷的含量亦增加，故两元素出现直线关系(图 3-19)，K/Rb 比值近于 100。S. R. 努科尔德斯等研究南美岩基的花岗岩类，在成因上同一来源的辉长岩-闪长岩-花岗岩系列的 K/Rb 比值近于 115，只有在花岗闪长岩中增加到 140(表 3-40)。

上述资料表明，在成因上相关的花岗岩系列中 K/Rb 比值变化不大，这表明在花岗岩浆分异作用过程中铷紧密与钾相关。但是在碱性成分的岩浆分异作用中，K/Rb 的稳定



10 个辉长岩和辉长闪长岩中 Li Rb Cs 的含量

图 3-18 不同类型岩石中铷、铯含量分配直方图

表 3-39 不同类型花岗岩中铷的含量变化

花岗岩类型	分析数	含量变化范围(%)	平均含量(%)
黑云母花岗岩	54	0.003—0.09	0.025
二云母,白云母花岗岩	21	0.003—0.007	0.031
碱性花岗岩	6	0.01—0.041	0.031
细晶岩	6	0.0087—0.044	0.018
斜长花岗岩	3	0.007—0.012	0.009
平均	90	0.003—0.09	0.0257

表 3-40 加利福尼亚南部岩基的花岗岩中的 K/Rb 比值

岩石	样品数	K 平均值(%)	Rb 平均值(%)	K/Rb
辉长岩-苏长岩	3	0.79	0.007	113
英闪岩	7	1.59	0.014	113
花岗闪长岩	6	2.41	0.017	142
花岗岩	4	3.65	0.033	117

关系有时遭到破坏(如苏联克兹尔-奥姆库尔斯基碱性杂岩中在英碱正长岩-花岗岩正长岩-白岗岩花岗岩系列中 K/Rb 比值略有增加,由 137 增至 194。此外在该系列岩石中随着钾含量的下降,铷含量亦减少,因此可以看出在碱性岩浆分异时铷与钾亦有密切关系(表 3-41)。

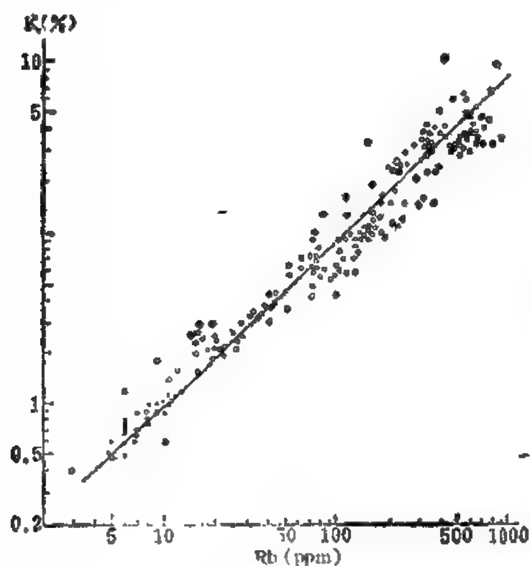


图 3-19 不同类型岩石中的钾与铷的含量关系(据阿伦斯)
实心圆——陨石; 空心圆——花岗岩;
半实心圆——玄武岩,辉长岩

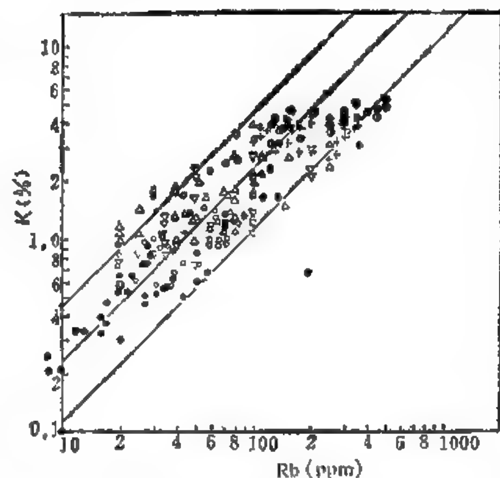


图 3-20 火山岩中铷和钾的关系曲线
空心圆——玄武岩; 实心圆——辉绿岩;
正三角——安山岩; 倒三角——英安岩;
半实心圆——粗面岩; 十字——流纹岩

铷、铯在花岗岩浆分异作用过程中,主要以与挥发分组成的化合物或络合物形式迁移,在钾矿物中并呈类质同象混合分散。由于钾矿物具有不同的结晶构造,因此其置换能力亦不同。铷在钾矿物中,置换钾在配位数为 12 的黑云母中比配位数为 10 的长石中容易,因此黑云母往往为花岗岩类中铷的浓集矿物。但根据单矿物中铷的平衡含量统计,在

表 3-41　克鲁尔-奥姆库尔斯基碱性岩体岩石中 K/Rb 比值

岩　石	样品数	钾平均含量(%)	铷平均含量(%)	K/Rb
英碱正长岩	7	8.8	0.064	137
花岗正长岩	7	7.2	0.044	163
白岗岩花岗岩	8	6.2	0.032	194

暗色花岗岩类中铷主要集中在黑云母中，而在浅色花岗岩中则主要在长石中。在这二类花岗岩的变种中，长石、黑云母中铷的分散量相近似（表 3-42）。据某些花岗岩中富集系数统计：黑云母中铷的富集系数为 2.21—3.59，比长石的 0.07—0.84 大(表 3-42)。

表 3-42　某些钾矿物中铷的富集系数

	岩　石	黑云母	钾长石
德茹戈尔岩基不等粒花岗岩			
Rb 原子×10000/K 原子	19	68	16
铷富集系数	—	3.59	0.84
德茹戈尔岩基浅色花岗岩			
Rb 原子×10000/K 原子	20	69	11
铷富集系数		3.45	0.55
舒特拉焦亚英闪岩			
Rb 原子×10000/K 原子	28	62	2
铷富集系数	—	2.21	0.07
舒特拉焦亚花岗岩			
Rb 原子×10000/K 原子	54	156	23
铷富集系数	—	2.89	0.4

注：铷富集系数$=\frac{\text{Rb 原子/K 原子(矿物)}}{\text{Rb 原子/K 原子(岩石)}}$。

由于铯的离子半径与钾相差较大，因此类质同象能力受到一定限制。在钾矿物中含量较低，黑云母中为 30—580ppm，白云母中为 40—210ppm，天河石中为 30—120ppm，斜微长石中为 10—20ppm，少量达 80ppm。

喷出岩中铷、铯的地球化学行为与侵入岩相似，从基性到中酸性岩升高。据 17 个地区玄武岩的统计，铷含量为 22.3ppm，变化在 2.1—41ppm，K/Rb 比值为 333，不同类型火山岩中钾和铷的含量成正相关系(图 3-20)。铯在玄武岩中为 0.86ppm，变化在 0.04—4.2 ppm。在大陆玄武岩中铷的含量比海洋玄武岩中高。在喷出岩中钾的含量高时，铷的含量亦高(如富钾火山岩中铷的含量高达 381ppm，酸性火山岩中为 139ppm(Rb)，有时在酸性喷出岩中可以形成氟硼钾石 $(KCs)BF_4$，在维苏威火山升华物中可包含 19% 的氟硼钾石)。

（二）伟晶作用中铷、铯的地球化学

铷、铯是伟晶岩作用中比较特征的元素，它们的迁移及富集作用与不同类型伟晶岩发育的各个阶段有着密切关系，往往随挥发分及钾的富集而增加。

一般在花岗岩伟晶岩中铷、铯的含量比碱性伟晶岩中高，花岗伟晶岩中铷的平均含量为0.18%，比花岗岩母岩高5倍，由花岗岩到伟晶岩锂、铷、铯的含量随挥发分氟、硼的增加而增加(图3-22)。

铷在不同类型伟晶岩中的含量亦不同，在稀有金属花岗伟晶岩中可高达0.3—0.7%，而在白云母-长石伟晶岩中则较低，为0.02%。一般由早期弱分异伟晶岩到晚期全分异伟晶岩中铷的含量有升高的规律，可达0.1—0.7%。但在晚期钠长石-锂辉石伟晶岩中铷的含量会相对下降，到0.12—0.1%（表3-43），这是由于这些伟晶岩中主要含钠和锂，而钾的含量相对下降，因此影响到铷的类质同象能力。但在另一些上元古代伟晶岩的微斜长石中，铷的含量由第一类型斜长石-微斜长石伟晶岩的0.11%，第二类型微弱钠长石化伟

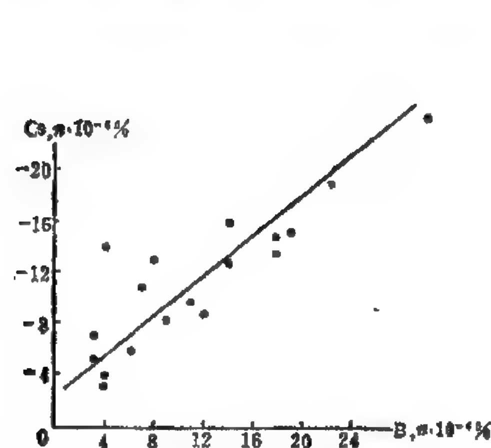


图3-21 卡尔宾斯基岩体花岗岩中铯和硼的含量关系

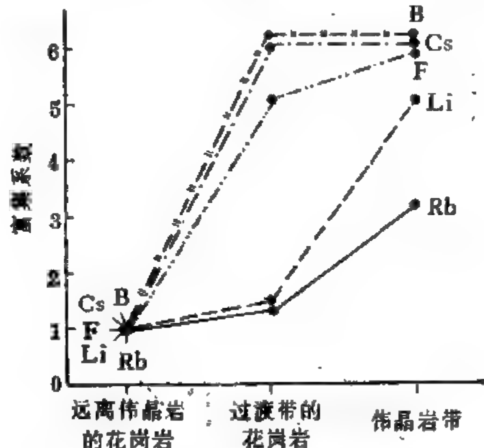


图3-22 由花岗岩过渡到晶洞伟晶岩锂、铷、铯、氟、硼富集系数的变化

表3-43 不同类型稀有金属伟晶岩中碱金属元素的含量(%)

元素	块状全分异微斜长石伟晶岩	被交代稀有金属伟晶岩		钠长石-锂辉石型伟晶岩
		钠长石-微斜长石型	钠长石型	
Li_2O	0.01—0.05	0.1—0.6	0.1—0.9	1.1—1.5
Na_2O	2.7—3.5	3.0—4.0	3.0—4.0	~4.5
K_2O	5.5—10.1	4.0—3.0	2.0—1.0	~2.0
Rb_2O	0.10	0.70—0.3	0.30—0.08	0.12—0.19
Cs_2O	0.005	0.450—0.100	0.044—0.009	0.004—0.006
K_2O/Rb_2O	50—100	5—10	8—12	13—18
K_2O/Cs_2O	1000—5000	7—30	50—150	400—550
Rb_2O/Cs_2O	—20	1.6—3	7—12	25—40

晶岩的0.46%（富集系数为4.2）上升到第三类型钠-锂伟晶岩的0.82%（富集系数为7.5）；而Rb/Cs比值由第一类型的35下降到第三类型的12，这表明在矿物中铷在伟晶岩分异作用过程中主要随着挥发分的富集而增高（图3-22）。

铷在伟晶岩中主要成分散状态存在，而不形成单矿物，主要分散在钾矿物中，如钾长石中为0.01—2.88%，白云母中为0.014—1.6%，锂云母中为0.2—4.5%；此外在绿柱石中的含量亦高达0.002—0.42%(Rb)。在不同矿物中铷的含量经常由早期往晚期逐渐升

高，如在早世代绿柱石中铷含量为0.006%，晚世代则为0.04—0.13%(Rb)。

在伟晶岩中晚期发育的钠长石化与云英岩化作用过程中，铷的活动性质不同。在钠长石化时，微斜长石或其它矿物中的铷和钾被析出，并被带到伟晶岩体外，使铷和钾重新在围岩的黑云母中沉淀，在伟晶岩周围形成铷的原生分散晕。但是，在云英岩化作用过程中，从微斜长石中析出的铷不被带出到伟晶岩体外，而是在重新形成的白云母中富集。

在稀有金属花岗岩中，铷与铊有密切关系。在稀有伟晶岩中 Rb/Tl = 200，比花岗岩高，个别矿脉中为100—250。在富钾的伟晶岩中 Rb/Tl 比值较大，在钾长石中铷与铊的含量成正相关关系（图3-23），伟晶岩晚期铷与铯有着共同迁移富集的关系，它们密切共生，Rb/Cs 比值达7—30。

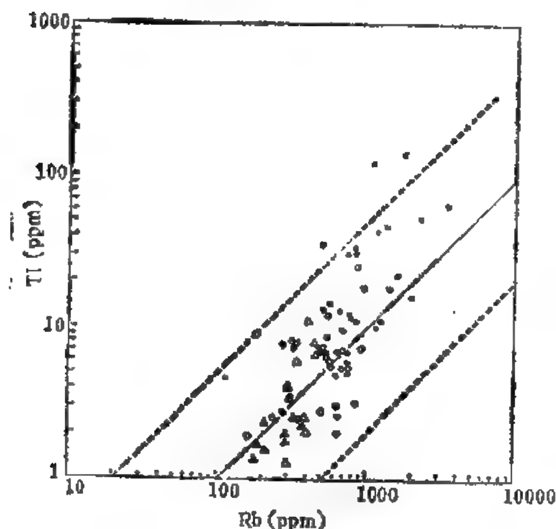


图3-23　钾长石中铷与铊的关系

在白云母-长石花岗伟晶岩中（深成伟晶岩）铷的含量达0.004—0.031%，与母岩的含量（0.002—0.047% Rb）相近似，但比稀有金属伟晶岩中的含量低，其中微斜长石中含铷达0.023—0.05%，白云母中0.016—0.047%，黑云母中0.03—0.52%。

在天河石伟晶岩中，铷的含量较高，铷主要是富集在天河石中，其含量达0.12—3.12%。

在交线式伟晶岩中，铷广泛分散在许多造岩矿物中，如叶钠长石中铷达0.005%，钠长石中0.006%，斜长石中0.009—0.047%，钾长石中0.09%，绿柱石0.006—0.01%。

在碱性云霞正长伟晶岩中铷的含量达0.009—0.023%，比云霞正长岩母岩中高[0.001%(Rb)]。碱性伟晶岩中的铷主要分散于钾钛硅酸盐矿物中（如尤克石、柱星叶石、星叶石等），同时云母中铷的含量比长石高。

铯在伟晶岩中的地球化学行为与铷相似，但又有所区别。铯在伟晶岩中可以形成单矿物析出，这与铯的离子半径较大相关，铯在花岗伟晶岩中平均含量为0.01%，比母岩高十倍，个别含铯榴石的伟晶岩中铯的含量达0.4%，比花岗岩高400倍。在伟晶岩中不单只铯的绝对含量增加，同时 Rb/Cs 比值也是由花岗岩(35—100)到伟晶岩(16—40)而减少，K/Cs 比值下降尤为显著，由5000—7000下降至7—550。此外，在不同类型稀有金属伟晶岩中，铯的含量变化较大，由0.004—0.45%，相差达100倍。在不同类型稀有金属伟晶岩中，铯的含量不同，其中以微斜长石或钠长石-锂辉石伟晶岩含量较低。上述二种类型伟晶岩属于最早或最晚阶段形成，在微斜长石-钠长石稀有金属伟晶岩中铯的含量较高，在这些伟晶岩中K/Cs比值较低为7—30，而在晚期或早期伟晶岩中 K/Cs 比值则均较高，分别为400—500和1000，由此可知，铯在伟晶岩中富集与钾的含量无关，主要决定于伟晶岩熔融体本身的原始浓度。

某些厚度较大的伟晶岩体中，铯的含量往往由边缘到中心增加（图3-24），同时铯比

铷增加得快，如在中心部分铯的含量比边缘部分高 13—30 倍，而铷则为 3 倍，这与铷易于在钾矿物中分散，而铯则较难有关，因此伟晶岩分异过程中，钾在晚期相对下降时，铯则显著增加，K/Cs 比值由边缘(100—500)到中心部分下降(25—3)。

在花岗伟晶岩中铯主要是分散在许多钾矿物中，只有在某些晚期的钠长石-微斜长石伟晶岩中，在铯相对富集情况下，可以形成独立的铯矿物、铯榴石（如铯含量越高，则铯榴石越多），有时铯榴石中铯的含量达 34.3%(Cs_2O)。在某些微斜长石-钠长石伟晶岩的铯榴石中铯的含量约占铯总含量的 75%。此外，铯还可以分散在许多造岩矿物中（如微斜长石、白云母和绿柱石中，其含量达 0.003—3.9%，锂云母达 0.2—0.835%，在绿磷云母中达 1.13%）。据瑞典 92 个云母中铯的含量统计，次生锂云母含量达 0.55%，比原生锂云母(0.2—0.3%)高，微斜长石达 0.11—0.235%，天河石中为 0.0022—0.3%，冰长石中为 15ppm。加拿大伯尼斯湖伟晶岩的钠长石中铯的含量达 0.1%，在绿柱石中铯一般含量达 0.04—0.37%，红色绿柱石中达 3.9%。据伟晶岩矿物中铯的平衡统计，在钾矿物(如云母、微斜长石)及特殊结晶构造矿物（如绿柱石等）中的含量占铯含量的 90%（表 3-44）。因

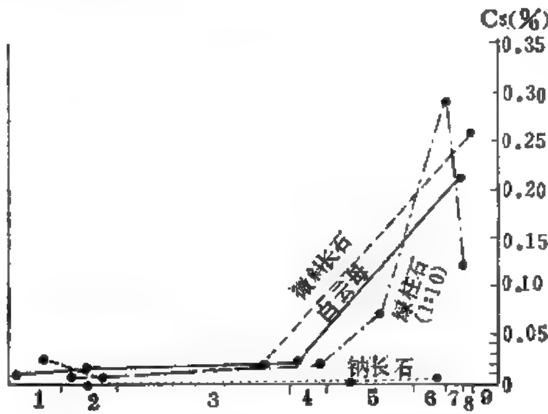


图 3-24 稀有金属伟晶岩的不同带矿物中铷、铯的分配特征

1——文象伟晶岩带；2——细粒钠长石带；3——块状微斜长石带 (I)；4——石英-白云母带；5——叶钠长石-锂辉石带；6——石英-锂辉石带；7——细片钠长石带；8——块状微斜长石带 (II) 及鳞片锂云母带；9——块状石英带

表 3-44 微斜长石、钠长石型伟晶岩的造岩矿物中铯的分散量

矿物	矿脉中矿物平均含量(%)	矿物中铯的平均含量(%)	矿物中铯的含量占分散状态含量(%)
微斜长石	41.5	0.026	59.8
石英	28	0.000	0.0
钠长石	18	0.003	3.0
白云母	6	0.048	16.0
锂辉石	5.7	0.007	2.2
绿柱石	0.3	1.035	17.2
石榴石	0.2	0.000	0.0
锂云母	0.12	0.293	1.7
其它	0.18	—	0.1
	100		100

在不同世代矿物中铯的含量不同，往往由早期至晚期升高(如早期形成的绿柱石、微斜长石、云母中铯的含量均低于晚期)，故常可用矿物中铯的含量变化作为地球化学的指示剂。此外，在强烈钠长石化的伟晶岩中铯的含量会相对下降。

铯在不同类型伟晶岩中其活动性质亦不同，在云母、长石花岗伟晶岩中铯的含量比稀有金属伟晶岩低，约为 0.001—0.003% (Cs)，微斜长石中铯的含量达 0.002—0.05%。

在交线式伟晶岩中，据单矿物含量分析，铯的含量达 0.001—0.02%，长石中为 0.001%，绿柱石中为 0.014%。

在碱性伟晶岩中铯的地球化学性质了解得较差，一般含量达 0.001—0.002%，比霞石正长岩中的含量高（< 0.001%），灰色钾长石中为 0.000—0.001%，紫色钾长石中为 0.003%，钠沸石中为 0.001%。

（三）气成-热液作用中铷铯的地球化学

岩浆后期产生的气成-热液交代作用，钠长石化、白云母化、云英岩化、天河石化等自变质交代作用花岗岩中，铷、铯产生重新分配及富集，在这些变花岗岩中铷、铯含量均升高，比一般花岗岩高，约 5—10 倍。铷、铯含量在白云母化-钠长石化花岗岩和锂云母化-天河石化-钠长石化花岗岩中比黑云母钠长石化花岗岩及钠闪石钠长石花岗岩中高（表 3-45）。云英岩化花岗岩中经常发育酸性淋滤及沉淀二个阶段，铷铯在云英岩化花岗岩中，一般在淋滤阶段下降，在石英云英岩中，铷下降至 0.005%，而在沉淀阶段则升高。在某些云英岩化白岗岩中，铷的含量达 0.33%，这与白岗岩含锂云母相关。一般在云母云英岩成石英云母云英岩中，铷的含量达 0.083—0.02%，这些云英岩中的铷主要集中在锂云母或铁锂云母中，铁锂云母中铷的含量可达 1.5%。

表 3-45 变花岗岩中铷、铯的含量

岩 石 类 型	Rb(%)	Cs(%)
含绿柱石-白云母钠长石变花岗岩	0.0503	0.0060
含铌钽矿-锂云母天河石钠长石变花岗岩	0.151	0.002
含锆铪矿物黑云母钠长石化花岗岩	0.125	
含稀土铌锆矿物钠闪石钠长石花岗岩	0.014	

变花岗岩中 K/Rb 比值有着明显的变化（表 3-46），自钠长石化云英岩化到锂云母化、天河石化变花岗岩中，K/Rb 比值下降，而在钠闪石、钠长石花岗岩中则有所增加。在变花岗岩中，铷铯主要在钾矿物中分散，其含量比母岩的造岩矿物中要高（表 3-47）。

表 3-46 K/Rb 在不同成因类型变花岗岩中的比值

变 花 岗 岩 类 型	重 量	原 子
含绿柱石、黑云母、二云母、钠长石化云英岩化	96	209
白云母-钠长石	85	188
锂云母-天河石-钠长石	17	38
黑云母-钠长石	26	57
钠闪石-钠长石	42	91

表 3-47 变花岗岩的不同矿物中铷、铯的含量

矿 物	Rb(%)	Cs(%)
黑云母	0.*	
白云母	0.07—0.77	0.005—0.035
绿磷云母、锂云母	0.81—1.8	0.03
钾长石	0.3—0.4	0.005
天河石	0.18—1.0	0.001—0.012

在气成-热液脉状充填矿床中(如黑钨矿-石英脉、黑钨矿-绿柱石-石英脉或黑钨矿-锡石石英脉产于花岗岩中),经常产生云英岩化围岩蚀变。在脉状充填矿床深部,云英岩化围岩蚀变发育淋滤带,石英云英岩中产生明显铷铯淋失现象。而在弱淋滤带(云英岩化花岗岩、石英云母云英岩)铷被带出的现象不明显,但在此带中钾则急剧下降,故 Rb/K 比值急剧升高。近脉旁沉淀带(云母云英岩)铷铯可以大量富集,它们主要存在于云母或铁锂云母中。据西华山钨矿脉旁围岩蚀变,铯的含量达 40—60ppm,比母岩高 1—2 倍。苏联某些黑钨矿石英脉中铯的变化在 10—140ppm,闪长岩中黑钨矿石英-钨锰矿脉含量较高,花岗斑岩钨锰矿石英脉含量较低,<10ppm。

与碱性岩有关的气成-热液交代作用尚研究较差,在碱性杂岩中产生钠长石化或后期碳酸盐化时,铷富集,比云霞正长岩高 9—23 倍,钠长石中铷达 0.012%。一般被交代的碱性岩中铷的含量低于被交代的花岗岩,在碱性岩气成-热液交代作用中,铷铯不会形成大量富集。

在热液硫化物阶段,铷铯的活动没有什么意义,因它们是典型亲岩元素,在与热液有关的金属硫化物矿床中含量都很低或缺失。在此阶段铷主要分布在一些硅酸盐矿物中(如白云母中含量达 0.115%,绿泥石中为 0.003%,微斜长石中为 0.0*n*,绢云母中为 0.19%,闪锌矿中为 0.001%。

三、表生作用中铷铯的地球化学

在风化作用中铷、铯从风化岩石中析出,并为流水所带走。由于铷铯的离子半径较大,因此它们的阳离子易被带负电的胶体粘土矿物吸附,按碱金属被胶体粘土矿物吸附次序:Cs > Rb > K > Na > Li。因风化壳中铷、钾含量与岩石含量相差不大,一般钾被带出得比铷多,故风化岩石中 K/Rb 比值略有下降。在世界各地的土壤中铷的含量平均为 137ppm,变化在 20—270ppm 之间,局部达 480ppm。据 13 个不同类型侵入岩及沉积岩样品统计,新鲜岩石中铷的平均含量为 147.7ppm,K/Rb 比值为 229,风化岩石中铷平均为 118.9ppm,K/Rb 比值为 164,而风化岩石中铷被带出得不多,而 K/Rb 比值明显下降。铯在土壤中平均含量约为 5.5ppm,高于地壳中平均含量,与酸性岩含量相近似。

(一) 自然水中的铷铯丰度

由于粘土能较多地吸附铷铯,因此在地表水中其含量较低,Rb——$n \cdot 10^{-8}\%$—$2 \cdot 10^{-7}\%$,Cs——$< n \cdot 10^{-8}\%$。据统计,河流中铷的含量为 1.3ppm,变化在 0.2—7.4ppm 之间;铯为 0.05ppb,变化范围是 0.011—0.2ppb。在河水中铷、铯小部分成为溶解的离子状态,大部分成悬浮胶体状态迁移,因此铷、铯可以被河底及海底沉积物海泥、粘土及有机物吸附而富集。在美国西部河流中一些悬浮物样品中铯的含量为 1.1ppm(Cs),而河流底部的沉积物平均为 2.6ppm(Cs),湖泥为 55—70ppm(Rb),铷在海底沉积物中的含量为$1.2 \times 10^{-5}\%$—60ppm,而远海及深海沉积物中则较低,为 1ppm。钾与铷成正相关系(图 3-25)。象斯曼(1957)统计的四个大洋粘土中铷的含量为 60ppm,深海碳酸盐为 10ppm。在海水中铷的平均含量为 0.12ppm,铯为 0.5ppb。斯密特统计了 16 个海水样品,铷的含量平均为 123ppb,当深部含盐度增至 35%(NaCl)时,铷为 112—134ppb,铷在海水停留的时间

较长，为 2.7×10^5 年，铯为 6.5×10^4—4×10^4 年。此外，海水中 K/Cs = 76000，比火成岩(5180)高，即海水中钾多。

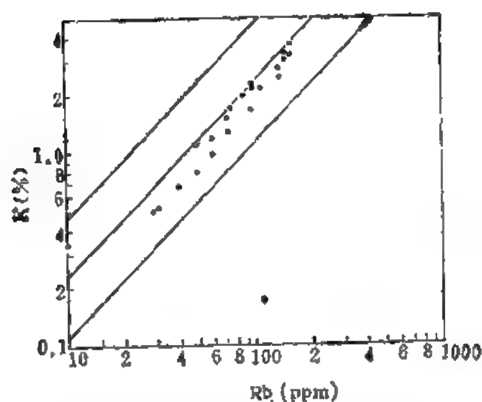


图 3-25　深海沉积物中铷和钾的关系曲线
●——韦尔毕(1958)　○——霍斯特曼(1957)

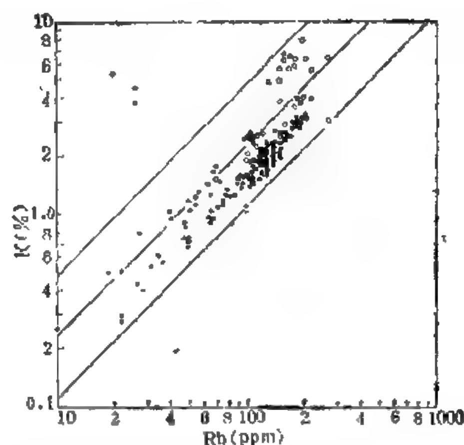


图 3-26　页岩中铷和钾的关系曲线
●——坎尼(1952)估计；○——霍斯特曼(1957)

（二）沉积岩中铷、铯的丰度

在沉积岩中铷铯有着强烈的分散性，不能形成独立矿物。在泥质沉积岩或含粘土矿物较多之沉积岩中，铷、铯含量较高，如泥质沉积岩中铷的含量达 128—164ppm，铯在沉积岩中平均为 5.5ppm，页岩中平均为 5.68ppm，K 和 Rb 成正相关系（图 3-26）。K/Cs 比值为 2500。上述铷、铯的含量比砂岩、页岩低，其中铷的平均含量为 33ppm，变化范围是 6—370ppm，铯为 0.32—1.48ppm。

碎屑沉积物中铷、铯主要存在于长石和片状矿物中，它常与 SiO_2 的含量成反比。在长石砂岩中铷为 20—100ppm，现代砂中铷的含量较低，为 46±6ppmRb。

在沉积岩中铷铯主要分散在层状硅酸盐矿物中，如水云母，硬绿泥石，绿泥石，海绿石等，这些矿物构造有利于铷、铯类质同象，其中海绿石含量较高，达 0.0055%（Rb）、0.0015%(Cs)。

（三）蒸发岩盐中铷和铯的丰度

蒸发岩是含铷、铯含量比较高的沉积岩，在内陆盐湖及泻湖中可以形成含铷铯的钾盐，石盐矿床；在盐湖中 K/Rb 比值非常高。对 KCl-RbCl-H_2O 系统实验研究表明，随着温度增加被钾盐吸收的铷则减少，在盐湖中 Rb 的含量可达 1.6 ppm，在钾盐中铷含量为 47—252ppm，有的高达 990—1670ppm。在我国柴达木盆地盐湖卤水中，铷的含量达 0.57—30 毫克/升，平均为 10.80 毫克/升，铯的含量为 0.18 毫克/升。在德国及加拿大的光卤石中铷的含量达 80—1820ppm，Cs 达 1ppm，Rb/Cs 比值为 100。海盐中铯的含量较少，为 $5\times10^{-7}\%$，蒸发盐是有工业价值的铷、铯矿床。

铷和铯不是动植物生活物质的必需组分，动植物体中铷铯含量与生活环境中的海水及土壤中 Rb、Cs 的含量有密切关系。在一些干质海藻中铷的含量变化在 25—250 ppm 之间，植物可以加强溶解土壤中的铷，特别是在腐植带中。在煤样品中铷的平均含量为

76.7ppm，变化在 30—250ppm 之间。海草平均为 1.58ppm，变化在 0.61—2.4ppm。在植物中 K/Rb 比值大约为 1000。

铯在动植物体中均能被吸收，铯在无脊椎动物中(干重)平均为 138ppm，脊柱动物中为 32ppm。湖水中的动物 Cs^{137} 浓集系数为 600—11000，比湖水浓度高得多。

在植物中铯的含量变化在 0—89ppm，在植物中(干重)平均含量为 22ppm，海草中平均为 0.69ppm，变化范围在 0.32—1.01ppm。煤灰中铯的含量平均为 48ppm，变化在 27—49ppm 之间。

四、变质作用中铷、铯的地球化学

变质作用常使岩石中某些元素发生活化转移，享伊厄及亚当等对变质作用的研究指出，岩石变质时可能导致铷铯消失，随着变质作用的增强 K/Rb 比值升高，如在高压变粒岩相中 K/Rb 比值为 300—600，比闪岩相 (150—250) 高。挪威中高压变粒岩相中铷的含量减少，而 K/Rb 比值增至 500—1000。变质作用增强时，Rb、Cs 含量的减少与变粒岩。中黑云母消失相一致，黑云母在闪岩相中比变粒岩相中多。据 78 个片麻岩样品统计，铷的含量达 180ppm。

此外，据我国赣南地区 46 个不同类型变质岩统计，平均为 15.3ppm (Cs)，变化在 0—95ppm 之间，比沉积岩中的平均含量高。区内变质岩中板岩、角岩，铯的含量较石英砂岩高，板岩中铯的含量为 18ppm，角岩中为 6.5ppm，细砂岩为 1.7ppm，石英砂岩未检出，长石砂岩为 6ppm，上述变质岩含量中发现铯与粘土矿物含量相关。

第四节　铌　和　钽

铌是在 1801 年发现的，最早称为钶 (Cb)。钽发现于 1802 年。经继续研究，发现钶实际上是两个元素的混合物，1844 年才分别称为铌和钽。因而长期以来，铌存在两个名称，美国和西欧的一些国家称为钶 (Cb)，而苏联和其他许多国家则称为铌 (Nb)，自 1949 年起才统一称为铌。

一、铌和钽的地球化学特征

铌是元素周期表中第五周期第五副族的元素，而钽是第六周期第五副族的元素。铌只有一个同位素 Nb^{93}，钽有二个同位素，它们的相对丰度是 Ta^{180}——0.0123%，Ta^{181}——99.9877%。

铌、钽的物理和化学性质十分相似，地球化学特性也基本相同，这是因为它们的原子结构和主要地球化学参数均十分相近的缘故。铌和钽的电子构型为 Nb: $4p^6 4d^4 5s^1$，Ta: $5p^6 5d^3 6s^2$，故它的原子容易失去 5 个电子成为 5 价的阳离子，其离子的最外层具有 8 个电子，属于惰性气体型离子。它们是典型的亲石元素，并具有强烈的亲氧性。

由于铌和钽的主要地球化学参数相同或十分近似(表 3-48)，因此在地质作用过程中它们的地球化学特点非常近似，二者密切相伴。铌和钽常在同一矿物中出现，实际上所有

表 3-48　铌和钽的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Nb	41	92.91	10.8	8.57	2468±10	4927	$4d^45s^1$	1.7(+5)	20
Ta	73	180.95	10.9	16.6	2996	5425±100	$5d^36s^2$	1.7(+5)	2
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
3+,5+	1.429	1.34	0.69 (+5)	6.88	$Nb^{5+} \longrightarrow Nb^{3+}$, 0.344			7.25 (+5)	13.60(+5)
(3+),(4+)5+	1.43	1.34	0.68 (+5)	7.88	$Ta_2O_5 + 10H^{1+} \longrightarrow 2Ta$, −0.71			7.35 (+5)	13.60(+5)

的铌矿物中都含钽，钽矿物中也都含铌，只是主次不同而已。

目前已知有72种独立的铌钽矿物(包括变种)，其中绝大部分属于氧化物，其次是硅酸盐类矿物。大部分铌钽矿物的化学组成较复杂。常有 Ti、Zr、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、Y、Ce、La、U、Th、Si、Al、Sb、Bi、Sn 等某些有关的元素加入，难以写出严格的矿物分子式。一般按化学分子式将铌钽矿物进行分类，并根据元素在晶格中的结晶化学作用，将矿物化学分子式中的离子分为三组。例如铌钽氧化物的通式为：



$$Am[BpXq]。$$

式中：A——具有大离子半径（大于 0.80 Å）的元素。配位数 ≥8，很少为 6。常见的有 Na^{1+}、Ca^{2+}、La^{3+}、Y^{3+}、Ce^{3+}、Th^{4+}、U^{4+}、Bi^{3+}、Sn^{2+} 和 Mn^{2+}。其次也有 Sr^{2+}、Ba^{2+}、Sb^{3+}、Pb^{2+}、K^{1+}、Mg^{2+} 和 Fe^{2+}。B——离子半径中等（0.57—0.80 Å）的元素。配位数为 6。主要有 Nb^{5+}、Ta^{5+}、Ti^{4+}、Fe^{3+}、Al^{3+} 和 Sn^{4+}，其次有 Zr^{4+}、Bi^{5+}、Sb^{5+}、W^{6+} 和 P^{5+}。X——阴离子 O^{2-}、OH^{1-}、F^{1-} 和 Cl^{1-}。

在这些矿物中，A/O 的比值基本上决定了矿物的构造类型。A/O 减小，晶体对称程度也降低(表 3-49)。

含铌钽的矿物也有七十多种。其中有：钛矿物——金红石、榍石、钙钛矿；锆矿物——锆石、星叶石；铁、镁、锰的矿物——钛磁铁矿、赤铁矿、石榴石、褐帘石、角闪石、黑云母等；钨、锡矿物——黑钨矿、锡石；稀土、钍矿物——磷钇矿、钍石等。

铌钽矿物和含铌钽的矿物中类质同象十分广泛。费尔斯曼的地球化学星（图 3-27）有助于了解铌和钽的类质同象关系。

铌钽矿物中既有等价类质同象，又有异价类质同象。等价类质同象见于铌和钽之间(如铌铁矿-钽铁矿族，烧绿石-细晶石族)，经常形成完全类质同象系列。

铌钽矿物中异价类质同象也广泛发育。常与铌钽进行类质同象置换元素的主要地球化学参数如表 3-50。

与钛广泛地异价类质同象是铌钽重要的地球化学特征之一，二者常形成复杂氧化物，此外，几乎所有的钛矿物中均含少量铌。Ti 和 Nb 的关系远较 Ti 与 Ta 的关系密切。钛矿物中 Ti/Nb = 3000，而 Ti/Ta = 7000。Ti 被 Nb、Ta 类质同象替代的现象发生在下列各族矿物中：钛铌钙铈矿、金红石、黑稀金矿-复稀金矿、易解石-钇易解石以及钛铌硅酸盐中。它们之间类质同象置换的方式有：

表 3-49 主要的铌、钽、(钛)氧化物矿物表

晶系	分类	A/O	构造型	主要矿物	
				铌钽矿物	钛及钛铌矿物
立方	ABO_3	1/3	钙钛矿 $CaTiO_3$		钛铌钙铈矿 钙钛矿 铈钙钛矿
			钛铁矿 $FeTiO_3$		钛铁矿
	$A_2B_2O_7$	2/7	烧绿石 $Ca_2(Nb,Ti)_2(O,OH)_7$	烧绿石-细晶石	钛铌铀矿
六方	ABO_4	1/4	钽铝石 $AlTaO_4$	钽铝石	
四方	ABO_4	1/4	褐钇铌矿 $YNbO_4$	褐钇铌矿-黄钇钽矿	
	AB_2O_6	1/6	重钽铁矿 $FeTa_2O_6$	正方铌钽矿-重钽铁矿	
	BB_2O_6	1/6	金红石 $TiTi_2O_6$		钛铁金红石
斜方	ABO_4	1/4	锑钽矿 $SbTaO_4$	锑钽矿	
	AB_2O_6	1/6	铌铁矿 $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$	铌铁矿-钽铁矿	
			易解石 $Ce(Ti,Nb)_2O_6$		钇易解石-易解石
			黑稀金矿 $Y(Nb,Ti)_2O_6$		黑稀金矿-复稀金矿
			铌钇矿 $Y(Nb,Ta)_2O_6$	铌钇矿	
			铌钙矿 $CaNb_2O_6$	铌钙矿	
单斜	AB_2O_7	1/7	锡钽矿 $SnTa_2O_7$	锡钽矿	

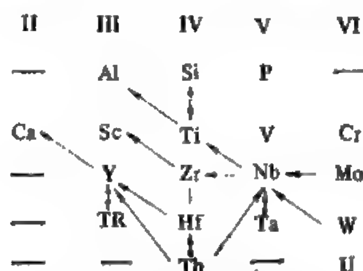


图 3-27 铌、钽的类质同像星

$Ti^{4+} + Ca^{2+} \leftarrow Nb^{5+} + Na^{1+}$ 钙钛矿、榍石中，

$Nb^{5+} + Ca^{2+} \leftarrow Ti^{4+} + REE^{3+}$ 烧绿石中，

$3Ti^{4+} \leftarrow 2(Nb, Ta)^{5+} + (Fe, Mn)^{2+}$，

$2Ti^{4+} \leftarrow Nb^{5+} + Fe^{3+}$ 金红石、钛铁金红石中。

在黑稀金矿-复稀金矿、铌钇矿和褐钇铌矿族矿物中，当铌钽交代钛时，电荷补偿是通过稀土替代铀和钍的方式来实现的：

$$Ti^{4+} + Th^{4+} \leftarrow Nb^{5+} + (Ce, La)^{3+},$$

$$Ti^{4+} + U^{4+} \leftarrow Ta^{5+} + Y^{3+},$$

$$2Ti^{4+} \leftarrow (Nb, Ta)^{5+} + REE^{3+}。$$

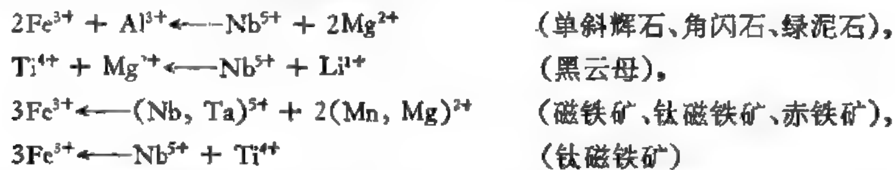
高含量的铌和钽也见于铁、锆、锡、钨、稀土和钍的矿物中。 铌钽和钛也经常进入铁、

表 3-50 与铌钽类质同像元素的地球化学参数表

（据耶什柯娃，1964）

性 质	Nb	Ta	Ti	Zr	Hf	Th	REE	Sn	W	Fe
电荷	5	5	4	4	4	4	3	4	6	3
离子半径（Å）	0.66	0.66	0.64	0.82	0.82	0.95	1.02	0.67	0.65	0.67
配位数	6	6	6	6~8	6	6	8	6	6	6
离子电位	7.25	7.25	6.25	4.60	4.65	3.63	2.46	5.40	8.82	4.50
电离势(伏)	49.3	44.8	44.6	33.83	31.0	29.4	19.2	40.57	—	16.27
电负性（千卡/克原子）	240	210	260	200	180	170	147	235	235	245
离子置换系数	0.28	0.28	0.28	0.20	0.27	0.17	0.12	0.14	0.28	0.22
晶格能系数	3150	3150	2150	1980	1995	1750	900	2080	1684	1280

镁硅酸盐矿物中。由于辉石、角闪石和云母在自然界广泛分布，因此，可以推测大部分铌钽将分散在这些矿物中。它们置换的方式是：



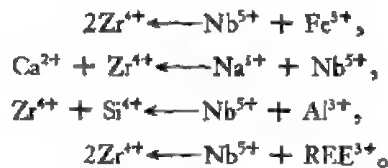
$2Fe^{3+} + Al^{3+} \leftarrow Nb^{5+} + 2Mg^{2+}$ （单斜辉石、角闪石、绿泥石），

$Ti^{4+} + Mg^{2+} \leftarrow Nb^{5+} + Li^{1+}$ （黑云母），

$3Fe^{3+} \leftarrow (Nb, Ta)^{5+} + 2(Mn, Mg)^{2+}$ （磁铁矿、钛磁铁矿、赤铁矿），

$3Fe^{3+} \leftarrow Nb^{5+} + Ti^{4+}$ （钛磁铁矿）

铌在火成岩中常与锆共消长，Nb/Zr 比值约为 1/10，在花岗岩及霞石正长岩中，Nb 和 Zr 大致相等。Nb、Ta 可少量存在于锆石、曲晶石、异性石中。Nb 和 Zr 类质同象置换可能的形式有：



$$2Zr^{4+} \leftarrow Nb^{5+} + Fe^{3+},$$

$$Ca^{2+} + Zr^{4+} \leftarrow Na^{1+} + Nb^{5+},$$

$$Zr^{4+} + Si^{4+} \leftarrow Nb^{5+} + Al^{3+},$$

$$2Zr^{4+} \leftarrow Nb^{5+} + REE^{3+}。$$

由于 Nb 和 Zr 半径相差较大，因此仅在高温时有限类质同象置换。在锆矿物中，Ta/Nb 比值高于钛矿物中的比值，表现出 Ta 与 Zr 关系密切，而 Nb 与 Ti 关系密切。

铌钽与钨的类质同象同样是由于离子半径的大小相似而引起的（W^{4+}——0.68 Å，W^{6+}——0.65 Å）。铌钽矿物中常含有少量钨的混入物，黑钨矿总含有铌钽。根据极性类质同象规则，W^{6+} 易进入铌钽矿物晶格，但实际上常见的都是相反的现象——铌、钽进入钨矿物的晶格中。大概这种情况下，类质同象发生在钨和铌的络阴离子之间。至于黑钨矿中有时铌含量偏高，达 5—10%，可能是由于铌铁矿微包裹体所致。

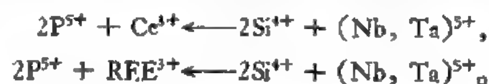
铌钽经常大量出现在锡石中。Nb^{5+}、Ta^{5+} 与 Sn^{4+} 半径相似，但化学性质相差较大，限制了它们类质同象的范围。其置换方式是：



$$3Sn^{4+} \leftarrow 2(Nb, Ta)^{5+} + Fe^{2+}。$$

Fe^{2+} 与 Nb、Ta 一起进入锡石晶格，Fe^{2+} 可作为电价及体积补偿之用。但 Fe^{2+} 半径较大（0.80 Å），大量进入锡石可能会引起化合物分解而形成锡石和铌钽铁矿连晶。

铌钽还大量存在于稀土和钍矿物中。在独居石、磷钇矿中它们置换的方式为：



$$2P^{5+} + Ce^{3+} \leftarrow 2Si^{4+} + (Nb, Ta)^{5+},$$

$$2P^{5+} + REE^{3+} \leftarrow 2Si^{4+} + (Nb, Ta)^{5+}。$$

在钍石中



$$2Th^{4+} \longleftarrow (Ce, La)^{3+} + Nb^{5+}。$$

铌和钽的宇宙丰度，根据H. 修斯和H. 尤里（1956）提出的数值分别为0.01及0.0007（$Si = 10^4$）。

月球中 Nb、Ta 的分布，高地玄武岩 Nb、Ta 的含量高于月海玄武岩(表 3-51)。

表 3-51 月球不同岩石类型中 Nb、Ta 的含量

（据魏德波尔，1977）

岩石	月海玄武岩					高地玄武岩			克里普岩			地球拉斑玄武岩
样品	A-11	A-12	A-15	A-17	L-16	A-14	A-16	A-17	A-14	A-15	A-16	
Nb	30	9.7	8.6		15	44	27	11	43		33	<30
Ta	2.0	0.42	0.45	—	—	3.1	1.3	—	—	—	—	—

陨石中 Nb、Ta 的含量[据兰卡玛的资料（表 3-52）]主要富集在硅酸盐相中，铁-镍相中很低，硫化物相陨石中还未发现。分布情况表明 Nb、Ta 具强烈的亲氧性质。

表 3-52 各类陨石中 Nb、Ta 的平均含量（ppm）

（据兰卡玛，1947）

	硅酸盐相	铁-镍相	硫化物相	陨石中的平均含量	地壳中的平均含量
Nb	0.50	0.20	—	0.41	24
Ta	0.38	0.06	—	0.30	2

地球各层圈中 Nb、Ta 富集在地球的最上部岩石圈中(表 3-53)。

表 3-53 地球中 Nb、Ta 的丰度（ppm）

（据黎彤，1976）

	地壳	上地幔	下地幔	地核	地球
Nb	19	6	1	0.1	2.1
Ta	1.6	0.1	0.01	0.06	0.06

地壳中 Nb 和 Ta 的平均含量，近年来许多研究者的数据（魏德波尔，1967；苗松 1966；泰勒，1964，维诺格拉多夫，1962）是：铌均为 20ppm，钽则在 2—3.4ppm 范围内，Nb/Ta 比值近于 10。

二、内生作用中铌和钽的地球化学

Nb、Ta 在各种火成岩中的含量（表 3-54）以兰卡玛的数据最全，与最新资料也较接近，但霞石正长岩的分析数量不足，尚须进一步检验。铌钽含量大体上由超基性岩向酸性和碱性岩增大。数据还表明铌在碱性岩中富集，钽在花岗岩中富集。

由于铌和钽的地球化学性质非常相似，在地质作用过程中密切伴生，成为密切相关的元素对，地壳中其比值一般为 10 左右。但二者在地球化学特征上又略有差异，因此元素对 Nb/Ta 比值可以作为形成条件的地球化学指示剂。Nb/Ta 比值（表 3-54）由超基性

表 3-54　铌钽在各种火成岩中的平均含量（ppm）

（据兰卡玛，1947）

	超基性岩	辉长岩	闪长岩	花岗岩	正长岩	霞石正长岩
Nb	16	19	3.6	21	35	310
Ta	1	1.1	0.7	4.2	2	0.8
Nb/Ta	16	17.3	5.1	4.8	17.5	387.5

岩、基性岩到酸性岩逐渐减小，以酸性岩最小、最富钽，而碱性岩比值最大、最富铌。

决定铌钽在岩浆中地球化学行为的因素是：1）Nb、Ta 特别是 Ti 在岩浆中的原始浓度；2）有无吸收 Nb、Ta 的造岩矿物及副矿物的存在；3）有无平衡电荷所需的离子；4）岩浆碱性的强弱。

岩浆中 Ti 的含量对 Nb、Ta 的地球化学行为影响很大，含钙的钛矿物榍石、褐帘石、钙钛矿是 Nb、Ta 的富集矿物。它们含量高时，Nb、Ta 就以类质同象方式分散在这些矿物中，不利于岩浆期后的富集（如黑云母花岗岩的副矿物中只含有钛铁矿、锆英石、磷灰石、独居石时，则黑云母是铌的主要聚集者，其置换方式是：$Li^{1+} + Nb^{5+} \longrightarrow Mg^{2+} + Ti^{4+}$）。由此可知，必须有平衡电荷的 Li^{1+} 存在。由于富锂花岗岩黑云母中铌的聚集导致残浆中钽的富集，因此晚期锂交代阶段或锂伟晶岩中一般有钽的富集。

当岩浆中钛的含量低、补偿类质同象条件不具备时，岩浆中铌高则形成铌铁矿。

岩浆的碱含量增高时，Nb、Ta 成络合物保留于溶液中，在较晚期交代作用——钠长石化、碳酸盐化时，铌钽矿物显著增加。

不同岩浆系列这些因素起着不同的作用，铌钽的地球化学行为表现也不同。

（1）一些重要的铌钽矿床都与花岗岩有关。花岗岩中铌钽地球化学特性首先决定于岩浆中钛的多少及钙的贫富。花岗闪长岩及混合岩等富钙的花岗岩类，富含钙钛的榍石、褐帘石是铌钽的吸收剂，很难期望铌钽矿床与这类岩体有关。花岗岩中榍石的出现乃是不利于铌钽矿床形成的特征。

不含榍石的花岗岩，分配在钛铁矿中的铌大约仅占岩石中全部铌的 15%，而 60% 的铌则参加在黑云母组成中。

近来发现种类繁多的重要的含铌钽花岗岩，其类型有铌铁矿-钽铁矿；褐钇铌矿-黄钇钽矿；黑稀金矿-复稀金矿；铌钇矿；烧绿石-细晶石等花岗岩。关于它的成因有着不同看法，有岩浆观点及自变质交代成因（变花岗岩）的观点。

国内外的许多含铌钽花岗岩广泛发育着碱交代作用——钾长石化、钠长石化、富锂的云母化，常伴有 W、Sn、Be、REE、Li、Rb、Cs、Zr、Hf 的富集。含矿岩体一般是多期多阶段花岗杂岩体的晚期晚阶段小侵入体。在岩体的顶部及边缘发育碱质交代，交代作用表现为两种类型：

1）早期面型蚀变：与裂隙关系不大，呈产状平缓的似层状分布，各带间呈渐变关系。（图 3-28）。

2）晚期的脉状蚀变：常为矿脉旁云英岩化、钠长石化及云英岩脉和钠长石脉。

碱交代过程表现为 $K \longrightarrow Na \longrightarrow Li$ 碱性渐弱的交代特征，而与其相应的矿化系列为 $REE \longrightarrow Nb \longrightarrow Ta(Be) \longrightarrow W$、Sn。钾长石化常见于深部，范围最广，以稀土富集为特

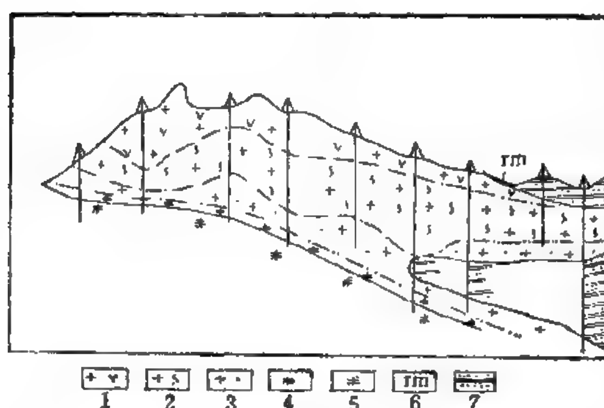


图 3-28　含矿花岗岩面型蚀变分带(据江西冶金七队，1974)

1——强钠长石化锂云母化花岗岩；2——中钠长石化锂云母化花岗岩；3——弱钠长石化花岗岩；4——中粒二云母花岗岩；5——粗粒黑云母花岗岩；6——似伟晶岩；7——变质岩

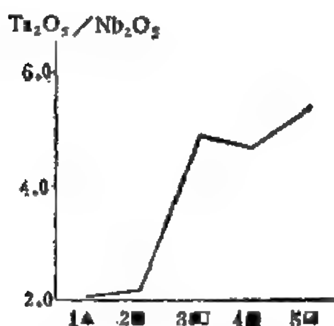


图 3-29　各种蚀变岩石中铌钽比值的变化(据杨宝村，1974)

1——似伟晶岩；
2——弱钠长石化细粒花岗岩；
3——钠长石化白云母化细粒花岗岩；
4——强钠长石化白云母化细粒花岗岩；
5——云英岩化细粒花岗岩

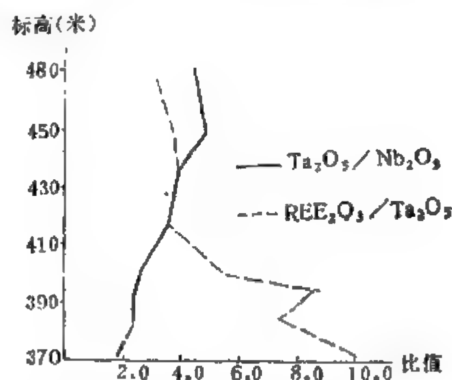


图 3-30　Ta_2O_5/Nb_2O_5 及 TR_2O_3/Ta_2O_5 比值沿深度的变化(据杨宝村，1974)

征，出现褐钇铌矿、独居石、氟碳铈矿等矿化。钠长石化部位较上，范围较前小，与铌铁矿矿化关系最大。锂云母化、云英岩化多见于小岩体的顶部，范围最小，常有细晶石、钽铁矿、硅铍钇矿等矿化。Nb/Ta 比值随岩浆演化及交代作用发展而有规律减小(图 3-29)。Ta_2O_5/Nb_2O_5 及 REE_2O_3/Ta_2O_5 比值沿深度变化如图 3-30。

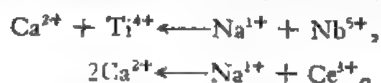
含矿花岗岩重要的标志是岩体的顶部或外缘有似伟晶岩壳出现，它由石英长石似伟晶岩、似伟晶状石英脉或似伟晶状边缘长石带组成。由此向外接触带伸出网状细脉，向上逐渐汇集成 W、Sn、Be 石英大脉。铌钽花岗岩与 W、Sn 矿化关系十分密切，经常呈现“上有钨锡、下有铌钽”的分带现象，表现出 Nb、Ta、W、Sn 地球化学性质的紧密联系。

因此，铌钽花岗岩形成的地球化学过程可归结为：岩浆阶段铌钽主要分散在含钛的副矿物及暗色造岩矿物中。华南印支期花岗岩分散在黑云母、角闪石及榍石中的铌占岩石中铌的含量的 74%。燕山期花岗岩中铌主要分散在黑云母中，约占 64%，其次分散在

钛铁矿中。铌钽主要富集在自变质交代阶段。面型蚀变发生在岩浆尚未完全固结阶段，常见伟晶状钾长石、萤石气泡状囊包体。这种自变质现象发生在岩浆晚期，花岗岩从岩浆结晶阶段向气成-高温热液阶段转变时期。而含矿石英脉及脉旁云英岩化为气成-高温热液阶段的产物。交代方式由大面积的扩散交代转变为裂隙渗滤交代为主（脉旁也有扩散交代）。某地钾长石化带包裹体测得均匀化温度为550℃，由钠长石化逐渐降低，到锂云母化为200—300℃左右。随着碱质交代向后期碱性减弱，环境 pH 值的变化随 REE、Nb、Ta、W、Sn 的络合物稳定性不同，分别沉淀于不同阶段。在搬运过程中 F、OH、CO_2 等挥发分起着主要的搬运剂作用。

（2）碱性和霞石正长岩中，钽和铌除了进入霓石、钠钙闪石和黑云母外，还富集于钛矿物（钛铁矿、榍石、褐矽钠钛矿、闪叶石等）和锆矿物（异性石、负异性石、基性异性石、钛锆钍矿、锆石）中，并形成独立的铌矿物（烧绿石）以及含钛和稀土元素的综合性矿物（钛铌钙铈矿、矽钛钠石、磷矽钛钠石。霞石正长岩中无独立的钽矿物。钛铌钙铈矿对于含钙低于克拉克值的，分异很好的霞石正长岩（如洛沃泽尔）是有代表性的。含钙的霞石正长岩中，钽和铌除分散在含钛的暗色造岩矿物中外，还进入榍石和异性石中，并可形成烧绿石。

（3）超基性-碱性杂岩系列。由于岩体中有大量的钛和钙，辉岩特别是碱性辉岩中的辉石起着花岗岩类中榍石的作用，它象"海绵"一样吸收铌。钙钛矿常有 Nb、Ce 类质同象置换，出现钙钛矿-铈钙钛矿-钛铌铁钙矿-钛铌钙铈矿系列矿物，其置换方式为：



$$Ca^{2+} + Ti^{4+} \longleftarrow Na^{1+} + Nb^{5+},$$

$$2Ca^{2+} \longleftarrow Na^{1+} + Ce^{3+}。$$

与超基性-碱性杂岩有关的碳酸盐岩可以形成巨大的铌矿床，并伴有 Zr、REE、U、Th、Fe、Sr、Ba 和 P 的富集。有些证据表明，碳酸岩是由原生碳酸盐岩浆形成的，通常呈火山口相或火山颈相充填于火山通道及火山口中。空间上常与金伯利岩、黄长煌斑岩筒伴生。但也有不少证据表明是富含 K、Na 和 CO_3^{2-} 的气成-热液交代产物。当辉岩由于碱质交代发生长霓岩化时，Nb、Ta 便从辉石中释放出来，活化转移进入富含 Ca、Mg、Fe 的碳酸盐溶液中。由弱碱性-碱性复杂络合化合物分解形成烧绿石，而它却形成于 Ca、Mg、Fe 碳酸盐沉淀的较晚阶段。

不同类型伟晶岩中铌钽的地球化学特点不同。花岗伟晶岩中，钽比铌的含量高。铌和钽的总含量向伟晶作用末期增高，Ta/Nb 比值增大。Nb、Ta 少量分散于云母、石榴石、电气石及钛铁矿和锆石中，但主要形成以钽铁矿-铌铁矿族占优势的独立矿物。

铌、钽在花岗伟晶岩中的性状主要取决于这些元素在原始熔融体中的含量和比值、伟晶岩体的分异程度和交代作用的强烈程度。高温未分异未交代的伟晶岩中，以铌钽复杂氧化物为多，矿物中铌较多，形成的独立矿物也偏向铌铁矿一端，矿物中 Nb/Ta、Fe/Mn 比值较高。温度较低的完全分异伟晶岩及交代型伟晶岩中铌钽复杂氧化物大减，以独立铌钽铁矿为主，偏向钽铁矿一端，Nb/Ta、Fe/Mn 比值大为减小。铌钽铁矿族矿物生成世代愈晚，其中 Ta、Mn 含量相对愈高。因此，花岗伟晶岩分异完全，钽铁矿富集，可以作为钽的主要矿床。在锂云母化交代阶段，通常出现细晶石、铌钛铁铀矿、铌钽锑矿，六方钽铝石、铋钽铁矿、钽锡石等。钽和锂密切共生，钽多于铌通常是锂伟晶岩矿田的特点。

碱性花岗伟晶岩和花岗正长伟晶岩中，Ta、Nb 与 Ti、Σy 及 U 紧密共生，形成黑

稀金矿、褐钇铌矿等族矿物。Nb、Ta 和其它稀有元素的含量向伟晶作用晚期交代阶段逐渐升高，大部分稀土元素的钽-铌酸盐与这一阶段有关。

碱性伟晶岩中 Nb、Ta 与 Ti、REE 和 Th 共生，形成复杂的矿物钛铌钙铈矿、易解石、矽钛钠石、胶绿层矽铈钛矿。独立的铌矿物以烧绿石、铌钛铌钙铈矿、矽铌钛矿。碱性伟晶作用早期阶段通常不形成铌钽独立矿物，而作为类质同象混入物形式进入辉石、角闪石。 气成阶段这些元素形成以硅酸盐为主的复杂钛-铌矿物或以类质同象进入钛和锆的矿物。最晚期交代阶段铌钽形成独立矿物。

与酸性岩有关的气成-热液作用中，Nb、Ta 在高温产物中含量最高，随热液温度降低而降低。 Nb、Ta 的行为决定于它们在溶液中的浓度以及溶液中 W、Sn 的含量。钨锡石英脉中，铌钽富集在黑钨矿、白钨矿和锡石中。当铌钽在溶液中含量超过了在钨锡矿物中类质同象容量时，便形成铌钽铁矿与锡石、黑钨矿连生。气成-热液矿床的锡石、黑钨矿中，$(Nb、Ta)_2O_5$ 的含量为千分之几，并且铌含量永远超过钽。Nb_2O_5: Ta_2O_5 大多为 10:1。锂云母云英岩的锡石 Nb/Ta 近于 1。

较低温的硫化物锡石脉中，锡石含 $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ 的总量为万分之几。 硫化物中完全没有 Ta，而 Nb 的含量有时为百万分之几到亿分之几。

三、表生作用中铌钽的地球化学

风化作用过程中，铌钽矿物和含铌钽的 Ti、Zr、W、Sn 等矿物一般均耐风化，可在花岗岩和霞石正长岩风化壳中残留富集，也可在残积、坡积碎屑沉积物以及近距离搬运的河流冲积物中聚集，形成重要的砂矿床。 1968 年世界铌钽产量的 24% 来自砂矿。

部分的铌钽则由于岩浆岩、变质岩风化时铌钽的携带矿物（如黑云母、角闪石以及钛矿物）分解而释放，形成碱金属铌钽酸盐络合物进入溶液。由于铌钽的离子电位与两性元素 Ti、Zr、Al、Si、P、V 沉淀条件相似，常共同富集于水解沉积物中。

这些溶解在溶液中的铌钽以及残留的铌钽矿物一般趋向富集于粘土、红土和铝土矿中。仅少量的铌进入海洋，与深海粘土一起沉积。来自西非二十个红土质土壤样品中铌的平均含量为 24ppm。 珀丘扎诺夫(1964)研究了苏联不同成因的铝土矿，其中三十五种铌的含量均略高于克拉克值。Nb 平均 28ppm，Ta 两倍于地壳的丰度，为 4.5ppm，Nb/Ta 比值约等于 6.2。所有这些铝土矿中，Nb、Ta 与 Ti 有关。三个元素一起主要产于三水铝矿、勃姆矿、硬水铝矿和粘土矿物中。 来自霞石正长岩的铝土矿，Nb 的含量高达 500 ppm，而母岩中含 Nb 130ppm。

罗诺夫(1963)研究了新鲜岩石到风化岩石中钽的含量变化。未风化花岗岩中 Ta 的含量为 0.4ppm，Nb/Ta 比值等于 7.3；风化岩石中含 Ta 7.9 ppm，Nb/Ta 比值等于 1.4。Nb/Ta 比值降低，可以推断风化过程中的铌必定较钽活动。

珀丘扎诺夫(1963)比较了俄罗斯陆台的干燥环境与潮湿环境粘土中 Nb、Ta 的含量（表 3-55），指出潮湿环境粘土中铌钽的平均含量高于干燥环境。显然这是由于潮湿条件淋滤作用较强，Na、K、Ca、Mg 及 Si 大量淋失，使 Nb、Ta 残留富集。又因 Nb 活动性较 Ta 大，易迁移，造成 Nb/Ta 比值降低。

天然水中 Nb、Ta 含量很微。海水中 Nb 含量约为 0.015ppb，Ta 约为 0.001—0.01

表 3-55 不同气候条件粘土中铌钽的含量 (ppm)

(据珀丘扎诺夫, 1963)

	Nb	Ta	Nb/Ta
干燥气候	13.3	0.9	14.8
潮湿气候	20.1	2.4	8.4

ppb。

在各类沉积岩及沉积物中,以碎屑岩及深海沉积物中的 Nb、Ta 含量较高(表 3-56)。

表 3-56 铌钽在各种沉积岩及沉积物中的含量 (ppm)

(据魏德波尔, 1977)

岩 石	页 岩	砂 岩	碳酸盐岩	深海碳酸盐	深海粘土
Nb	11	$n\cdot 10$	0.3	4.6	14

碎屑岩中 Nb、Ta 与 Ti、Zr 关系密切。Ta 略富集于砂质部分,Nb 富集于粘土部分。海相沉积的碳酸盐或某些蒸发岩仅含微迹铌钽。深海沉积的锰结核内,铌的平均含量高于克拉克值。大西洋底的锰结核中为 41ppm,印度洋中为 32ppm,太平洋中为 38ppm,三大洋海底的锰结核中铌的含量无显著差别。

铌钽的生物地球化学研究校少。根据一些资料,陆相植物含铌低于 0.4 ppm (干组织)。苏联某铌钽矿床之上或附近的一些地区,某些植物可从土壤中吸取大量的铌,含量可达 7—10ppm,可作为铌的地球化学异常指示剂。铌在树叶中的含量大于树枝,而根部的含量大于树叶 2—3 倍。

铌与褐煤和沥青煤的有机部分亲和力小于 Ge、W、Ga、Be,但高于 Mo、Sc、Y、La、Zn 和 Rb。南部非洲的早前寒武纪至第三纪碳质页岩中铌的含量略高于非碳质的泥质岩石,前者的平均含铌为 19.9ppm,后者为 12.6ppm。

四、变质作用中铌、钽的地球化学

变质作用中铌的地球化学资料校少。肖 (Shaw, 1976) 研究了加拿大前寒武纪地盾的变质岩系中铌的分布情况。取自魁北克北部的 16 个样品及巴芬岛的28个样品(富云母片麻岩、石榴子石片麻岩、片岩及泥质板岩),分别平均含 Nb 为 10 和 28ppm。这组岩石中 Nb 的总平均值为 21ppm。

加拿大地盾长英质岩石 (包括花岗片麻岩及花岗岩) 中 Nb 的区域平均含量分别为 9、45、4.1 和 35ppm。Nb 在这类岩石中总的平均值为 26ppm。资料也显示出 Nb 含量的区域性变化,魁北克西南部出现 Ti、Y 和 Zr 异常时,Nb 的含量也高。所研究的范围内,变质岩中 Nb 的含量与花岗质岩石大致相当,但却明显高于泥质沉积岩。

深变质麻粒岩相变质岩相对于中、低级变质岩 (如片麻岩和片岩) 贫 Nb。帕鲁瑞 (1973) 分析斯柯兰德、赫不莱兹的勒威逊杂岩的 8 个辉石片麻岩、26 个混染角闪片麻岩和 14 个石榴子石黑云母片麻岩的样品,其平均含 Nb 量分别为 4、6 和 7ppm。

斯柯提西的达尔拉笛系的变玄武质凝灰岩中 Nb 的含量甚至低于拉斑玄武岩。这些

绿片岩和角闪岩的 Nb 含量由 2—17ppm，平均为 6ppm。

有关变质作用中 Ta 的资料极少。苏联基辅西部的片麻岩中含 Ta 1.7ppm，Nb/Ta 比值为 10.3 至 11.8（格拉西莫夫斯基，1966）。

第五节 锆和铪

锆是1789年在锆英石中发现的，但它的存在早在 1870 年就为门捷列夫预言过。由于锆、铪性质十分接近，用一般方法难以区别，因此直到 1923 年才在锆矿物中发现了铪。

自然条件下，已知锆有五个稳定同位素：Zr^{90}、Zr^{91}、Zr^{92}、Zr^{94}、Zr^{96}。其中分布最广的是 Zr^{90}，其相对丰度为 51.46%。铪有六个同位素：Hf^{174}、Hf^{176}、Hf^{177}、Hf^{178}、Hf^{179}、Hf^{180}，以 Hf^{180} 分布最广，其相对丰度为 35.44%。

一、锆、铪的地球化学特征

锆、铪的原子序数分别为 40 和 72，锆是周期表第五周期第四副族的元素，而铪是第六周期第四副族的元素。

它们的电子构型相同（表 3-57），丢掉四个价电子后，离子最外层为 8 个电子的稳定结构，属亲氧元素。自然界其化合物以氧化物及硅酸盐为主。

表 3-57 锆和铪的电子构型

电子层	K	L	M	N	O	P
主量子数	1	2	3	4	5	6
次量子数	s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s
40 锆 Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2 —	2	
72 铪 Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2 —	2

由于镧族收缩，锆、铪的电子构型和主要的地球化学参数极为相近（表 3-58），因此它们的地球化学性质相似。在自然化合物中同时出现，形成密切相关的元素对。又由于 Zr

表 3-58 锆和铪的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子密度（克/厘米³）	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Zr	40	91.22	14.1	6.49	1852	3578	$4d^25s^2$	1.5	165
Hf	72	178.49	13.6	13.31	2150	5400	$5d^26s^2$	1.4	3
地球化学电价	原子半径[Å（12配位）]	共价半径（Å）	离子半径[Å（6配位）]	电离势（电子伏特）	还原电位（伏特）			离子电位	EK 值
(3+)，4+	1.590	1.45	0.79 (+4)	6.84	$ZrO_2 + 4H^{1+} \rightarrow Zr$，−1.43			5.06 (+4)	7.85 (4+)
4+	1.564	1.44	0.78 (+4)	7	$HfO^{2+} + 2H^{1+} \rightarrow Hf$，−1.68			5.13 (4+)	7.81 (4+)

与 Hf 的地球化学参数的微小差别，它们的特性亦呈现出某种差异，因此，岩石及矿物中 Zr/Hf 比值可以作为成岩、成矿条件的地球化学指示剂。

已知锆的独立矿物有 38 种，主要是锆的氧化物及硅酸盐，这些矿物中 ZrO_2 含量变化很大，从 4—99%。锆的硅酸盐矿物多见于碱性岩，特别是霞石正长岩，其中锆石则广泛分布于几乎所有类型的岩石中。至于锆的氧化物(斜锆石)则与超基性-碱性岩类中的碳酸岩有关，是在硅不足的条件下形成的。几乎所有的锆矿物都是内生的，仅锆铁硅石是异性石风化产物。

地壳中大部分的锆呈分散状态存在于许多矿物中。Nb、Ti 和 REE 矿物中含 Zr 最高，其中烧绿石中 Zr 的含量可超过 4%。暗色矿物辉石、角闪石和云母对 Zr 的分散起着主要的作用。碱性岩的霓石中 ZrO_2 的最大含量可达 1.4%，钠铁闪石中为 0.73%，其中 Zr 的含量升高与铁和碱有关。与辉石、角闪石相比，云母明显贫 Zr。锆也经常存在于磁铁矿、钛磁铁矿、钛铁矿、金红石、榍石、钙钛矿和锡石中。浅色矿物长石、石英、霞石中含 Zr 很低，一般不超过 60ppm。富锆的霞石正长岩风化形成的高岭土和多水高岭土、含 Zr 分别可达 0.31% 和 2.7%。

过去，一般认为，在自然界中不出现铪的独立矿物，Hf 均分散在锆矿物中。锆矿物中 Hf 含量在 0.5—31% 之间，一般不超过 2%。锆石的某些变种曲晶石、苗木石中含 HfO_2 可达 31%。尼弗斯(1974)等发现了天然铪矿物——铪石 (Hafnon)，并提出命名标准：

矿　物	锆　石	铪锆石	锆铪石	铪　石
$HfSiO_4$ 分子(%)	0—10	10—50	50—90	90—100

自然化合物中的锆经常与 Hf、Ti、Nb、Ta、Th、REE、Sn、Fe、Ca 等进行类质同像置换，因为这些元素的主要地球化学性质相近(表 3-59)。Zr 和 Hf 与 Ti、Th 等价类质同像，与其它元素异价类质同像置换。

表 3-59　锆铪和相近元素的地球化学参数

(据基霍连科，1964)

	Zr	Hf	Ti	Nb	Ta	Th	Y	TR
电荷	4	4	4	5	5	4	3	3—4
离子半径(Å)	0.82	0.82	0.64	0.66	0.66	0.95	0.97	0.8～1.02
配位数	6—8	6	6	6	6	6—8	6	6—8
离子电位	4.60	4.65	6.25	7.25	7.25	3.63	3.21	2.46—3.74
电离势(电子伏特)	33.83	31.0	44.6	49.3	44.8	29.4	20.6	19.2
电负性(千卡/克分子)	200	180	260	240	210	180	160	147

因为锆和铪的地球化学性质极为相似，而 Hf 的克拉克值只有 Zr 的 1/50，所以铪主要以内潜同晶形式分散在锆矿物中，几乎不形成独立矿物。铪是典型的分散元素，存在于所有的锆矿物中。即使 Zr 成类质同像进入某些矿物中去，铪也随锆相应地进入该矿物。不含锆的矿物均不含铪，且铪的含量一般总不超过锆。

锆经常存在于钛矿物(金红石、钛铁矿、榍石、钙钛矿)中。钛也经常存在于锆矿物(锆

石、异性石)中,并形成 Ti-Zr 矿物(钛锆钍矿)。在这些矿物中,元素的含量变化有相当大的范围,表明 Ti 与 Zr 的类质同像。

研究烧绿石、钙锆钛矿、榍石、钙钛矿经常可见 Zr 与 Ca 类质同像。榍石及钛石榴石中可能以 $Ca^{2+} + Ti^{4+} \longleftarrow Zr^{4+} + (Mg、Fe)^{2+}$ 方式替换。Ca 被 Zr 替代而 Ti 被 Mg、Fe 替代。

锆石中经常存在 Y、Ce、Th、U 和 P,这是因 $ZrSiO_4$ 与 YPO_4、$ThSiO_4$ 等构造类质同象的缘故。同样可以推测 CaF_2-ZrO_2、CeO_2、UO_2、ThO_2 之间的类质同像关系。Zr 存在于方钍石、方铈石和其它矿物中。斜锆石中也含放射性元素。

磁铁矿、钛铁矿中 Zr 显然与铁置换。霓石中 $NaFe^{3+}$ 为 Zr 置换。辉石、角闪石中类质同象的方式为:$Ca^{2+} + Mg^{2+} + (Si^{4+}) \longleftarrow Na^{1+} + Zr^{4+} + (Al, Fe)^{3+}$。此外,辉石中 Zr、Be 含量有相关关系还可能有这种方式:$Mg^{2+} + (Si^{4+}) \longleftarrow Zr^{4+} + (Be^{2+})$。

铌铁矿、黑稀金矿中 Zr 与 Nb、Ta 类质同象,往往需要相应的其它阳离子或阴离子加入补偿电荷。由于许多铌钽矿物中存在 Fe、Ti、Th 等其它元素,Zr 也可与这些元素置换(如钠锆石含 Nb_2O_5 1% 以上,铌锆钠石含 Nb_2O_5 达 15—23%)。

戈尔德施密特曾观察到钪钇石 ($Sc_2Si_2O_7$) 通常含有百分之几的氧化锆和氧化铪的混合物。冯·哈佛赛在挪威产的钪钇石中发现,铪的含量可能超过锆。虽然原始岩浆中锆原子可能较铪富集一些,而钪钇石的结晶格架捕获铪好象比捕获锆还容易些。

进行地球化学研究时,锆石(晶形的标型特征)及其微量元素的含量可作为花岗岩是岩浆成因或交代成因的地球化学标志。锆石也是确定岩石形成时代 U-Th-Pb 法的极好样品。

锆的宇宙丰度用三种不同方法得出的结果相近(表 3-60)。采用 C_{C_1}(碳质球粒陨石)代表原始陨石物质而得出的锆原子宇宙丰度为 9—15 ($Si = 10^6$)。第二种途径,按现代核合成的理论推测其宇宙丰度值为 15.6。第三种方法,测定太阳大气圈中锆的丰度为 12.6。由类似途径得出的铪的宇宙丰度分别为 0.15—0.16; 0.15; 0.14 ($Si = 10^6$)。

塞泽和艾曼(1964)关于 Zr 在陨石中分布的资料(表 3-61)显示了锆的亲石性。Zr 在球粒陨石、铁陨石中的陨硫铁和铁陨石中的平均丰度分别为 35、6.4 和 1.4ppm。但一些较早发表的资料数据可能偏高,近年来球粒陨石的资料表明:锆的丰度一般在 5—10ppm 范围。

表 3-60 锆、铪的原子丰度 ($Si = 10^6$)

(据魏德波尔,1977)

参考文献	来　源	原 子 丰 度	
		Zr	Hf
文曼等,1974	奥盖尔陨石	15	0.15
帕尔麦,1974	奥盖尔陨石	12	
格拉巴希等,1976	奥盖尔陨石	9	0.16
希格等,1965	理 论 的	15.6	0.15
罗斯等,1976	太阳大气的	12.6	0.14

陨石中 Zr 主要富集在单斜辉石中 (11—110ppm)。而橄榄石、直辉石、斜长石中含 Zr 一般均较低 (2—8ppm)。

表 3-61 锆和铪在各类陨石中的分布

(据魏德波尔，1977)

球粒陨石	类型	Zr 含量范围	Hf 平均	Zr/Hf	无球粒陨石	类型	Zr 含量范围	Hf 平均	Zr/Hf
碳质球粒陨石	C_{c_1}	4—11	0.21	34	贫钙无球粒陨石:			0.072	60
碳质球粒陨石	C_{c_2}	5.2—13	0.21	41	顽火辉石无球粒陨石	Ae	0.64—8		
碳质球粒陨石	C_{c_3}(CHL)		0.22	40	古铜辉石无球粒陨石	Ah	1.0—5.8		
高铁组球粒陨石	CH	4—14	0.21	37	橄辉无球粒陨石	Aop	3.9		
低铁组球粒陨石	CL	4.9—19	0.17	39	富钙无球粒陨石:			0.73	47
低铁低金属组球粒陨石	CLL	5.2—13	0.20	41	钙长辉长无球粒陨石	Ap	15—87		
顽火辉石球粒陨石	Ce	3.8—14	0.16	35	古铜辉石钙长无球粒陨石	Aor	14—59		
					钛辉无球粒陨石	Aa	100		

球粒陨石及无球粒陨石中 Hf 的平均丰度及 Zr/Hf 比值如表 3-61 中所列。球粒陨石中 Hf 的丰度一般约为 0.21ppm。Hf 在无球粒陨石中现出明显的分离，富钙无球粒陨石明显地高于贫钙无球粒陨石，前者为 0.73ppm，后者仅为 0.072ppm。

玻璃陨石中 Zr 的含量很高，一般变化于 100—500ppm 间。Hf 含量在 4.2—10.9ppm 之间。而 Zr/Hf 为 30—42，近于球粒陨石。目前一般认为玻璃陨石是因彗星或陨石冲击大陆沉积岩形成的(例如澳大利亚玻璃陨石中 Zr 的含量相似于由亨伯利（Henbury）亚杂砂岩产生的亨伯利玻璃。

把月球作为一整体，泰勒(1976)计算了丰度的结果，Zr 为 24ppm，Hf 为 0.54ppm，Zr/Hf 为 44。月岩中 Zr、Hf 的平均丰度及 Zr/Hf 比值如表 3-62。

表 3-62 月岩中 Zr、Hf 的平均丰度及 Zr/Hf 比值

(据泰勒，1975)

月海玄武岩	样品	Zr (ppm)	Hf (ppm)	Zr/Hf	高地岩石	Zr (ppm)	Hf (ppm)	Zr/Hf
绿玻璃	Apollo 15	22	0.42	52	斜长辉长岩	11	0.17	65
橄榄玄武岩	″ 12	110	4.0	28	辉长斜长岩	48	1.4	35
橄榄玄武岩	″ 15	94	2.0	47	橄长岩	85	1.5	56
石英玄武岩	″ 12	120	4.2	29	低K佛拉摩洛玄武岩	480	9.8	49
高K玄武岩	″ 11	560	19	29	中K佛拉摩洛玄武岩	930	17	55
低K玄武岩	″ 11	360	11	32				
高 Ti 玄武岩	″ 17	180	5.7	32				
富 Al 玄武岩	″ 12	200	6.5	31				

地壳中 Zr 的克拉克值较高（160ppm），比 Cu、Pb、Zn、Sn 高很多。Hf 的含量很低，只有 3ppm。Zr/Hf 约 50（魏德波尔，1967）。黎彤(1976)计算了 Zr、Hf 在地球及其各层圈中的分布量(表3-63)，虽然其数值较最近发表的要低一些，但可见其变化规律具有从地核到地壳丰度依次增高的特征。

表 3-63 Zr、Hf 在地球及其层圈中的丰度 (ppm)

原子序数	元素	地壳	上地幔	下地幔	地核	地球
40	Zr	130	50	30	5	28
72	Hf	1.5	0.3	0.1	—	0.06

二、内生作用中锆、铪的地球化学

不同类型火成岩中锆的分布表现出从超基性、基性到酸性岩含量增高，碱性岩中增长更为显著（表 3-64）。喷出岩中锆的含量与其相应的深成岩类相似。

表 3-64 各类岩浆岩中锆的含量 (ppm)

（据德良哈尔德特，1937）

深成岩	Zr	喷出岩	Zr
霞石正长岩	680	响岩	600
正长岩	310	粗面岩	500
花岗岩	170	流纹岩	150
花岗闪长岩及闪长岩	140	安山岩	120
辉长岩、斜长岩	110	玄武岩	110
辉石岩+橄榄岩	45		

据弗兰纳干(1973)的资料，各类岩浆岩中 Zr、Hf 含量及 Zr/Hf 比值也表现出相似的规律（表 3-65）。

岩浆作用过程中锆的地球化学活动有着不同的途径。花岗岩系列岩浆结晶各阶段中的锆只形成一种矿物锆石，伟晶及气成阶段生成的锆石为富含 Th、Hf 等变种曲晶石、水锆石等。

钠质霞石正长岩型碱性岩中，锆矿物的析出顺序如图 3-21 所示。晚期岩浆阶段呈异性石、铌锆钠石。伟晶及气成阶段为橙针钠钙石，钠锆石及锆英石。热液阶段出现斜锆石、隐晶锆石。

超基性岩中 Zr 的含量很低。以橄榄石和直辉石为主的超基性岩中约为 1—20ppm，含量近于球粒陨石。辉石岩中含 Zr 为 30—45ppm。Zr 主要分散在辉石、角闪石、黑云母及石榴石中。

超基性碱性岩-碳酸岩杂岩中以 Zr 显著富集为特征。杂岩体的辉石岩中平均含 Zr 200ppm，锆主要分散在辉石中；透辉石中含 ZrO_2 540ppm；霓石变种含 ZrO_2 可达 0.84%。岩石中 Zr 的平衡计算表明：70—85% 的 Zr 分配在占岩石 55—65% 的辉石中。当辉石发育角闪石化、黑云母化、金云母化、碳酸盐化时，Zr 从辉石中释放出来，在晚期交代岩（碳酸岩、磷灰石-镁橄榄石-磁铁矿矿石）中富集，呈斜锆石、钛锆钍矿、锆石、水锆石等独立矿物出现。

切奥和弗莱斯彻(1960)指出，镁铁质岩石中 Zr 的变化与岩石产出的构造位置有关。岛弧玄武岩中的 Zr (10—60ppm) 低于大洋玄武岩 (120—300ppm)。Zr 的分布与岩石成因有关，地幔成因的岩石含 Zr 低。此外，熔融及结晶过程中，Zr 倾向富集在液体相。

碱性霞石正长岩最富 Zr，其中云霞正长岩含 Zr 较钠质霞石正长岩低，后者含 Zr 最

表 3-65 各类岩浆岩中 Zr、Hf 含量(ppm)及 Zr/Hf 比值

(据弗兰纳干，1973)

岩 石	样 品	Zr	Hf	Zr/Hf
纯橄榄岩	DTS-1	3	0.01	300
	NIM-D	50		
橄 榄 岩	PCC-1	7	0.06	117
辉 石 岩	NIM-P	20		
玄 武 岩	BR	240		
	BM	105		
	JB-1	300	3.5	86
	BCR-1	190	4.7	40
辉 绿 岩	W-1	105	2.67	39
安 山 岩	AGV-1	225	5.2	43
花岗闪长岩	GSP-1	500	15.9	31
	JG-1	160	3.5	46
花 岗 岩	G-1	210	5.2	40
	G-2	300	7.35	41
	GA	140		
	GR	180		
	GM	145	4.7	31
	GH	160		
	NIM-G	300	12	25
正 长 岩	NIM-S	30	0.6	50
	SY-1	3030		

高，一般 1%，最高可达 3%。除独立矿物异性石外，Zr 还分散到其它(可能交代成因的)矿物(如富钠的角闪石及辉石)中去。由于岩浆富碱及 H_2O、F、Cl 等挥发分，因此促使 Zr呈络合物 $[ZrO_4]^{4-}$、$M_2[ZrF_6]$、$Na_2[Zr(CO_3)_3]$ 形式在碱性溶液里，在较后的交代阶段富集。

铪在不同岩石中的分布情况与锆相似，由超基性岩到酸性岩增加(表 3-65)。Zr/Hf 比值向岩浆演化的后期降低。超镁铁质岩石中 Hf 的含量很低。基性岩中大陆玄武岩较洋壳拉斑玄武岩中 Hf 的含量略高(前者为 3.3ppm，Zr/Hf 为 41；后者为 2.8ppm，Zr/Hf 为 42)。海岛玄武岩较洋中脊拉斑玄武岩中 Hf 的含量高(海岛拉斑玄武岩—碱性玄武岩—霞石岩中 Hf 的含量增高)，这种变化与地幔成分、大地构造环境、部分熔融的程度及分离结晶作用有关。分熔作用时 Hf 优先进入液体相，因而 Hf 富集在玄武岩的分异产物中。金伯利岩及有关的碳酸岩中的 Hf 较超基性岩富，分别是 8ppm 和 10ppm，Zr/Hf 比值为 43。钙碱系列中性岩中岛弧安山岩和大陆闪长岩中 Hf 的富集不明显，约为 2—4 ppm。相反碱性玄武岩和拉斑玄武岩的分异产物粗面岩及花岗斑岩中含 Hf 较高。花岗岩中 Hf 较高(4ppm)，Zr/Hf 比值为 39。钠质霞石正长岩中含 Hf 最高，苏联洛沃泽尔碱性岩中含 Hf 25—480ppm，向岩浆作用末期增加。

Zr 与 Hf 的关系较其它任何元素对更为密切。Zr/Hf 比值对于岩石的成因及其演

化的地球化学研究具有一定意义。除岩石中 Zr/Hf 比值外，人们对于研究锆石中 Zr/Hf 比值有着更大的兴趣。

表 3-66 钙碱系列岩浆岩的锆石中 Zr/Hf 比值表

岩　石	辉长岩	闪长岩	花岗闪长岩	花岗岩	白岗岩
Zr/Hf	71	62	58	40	36

即从基性岩向酸性岩演化，锆石中 Zr/Hf 比值逐渐减小，Hf 在岩浆演化晚期相对集中。此外，随着岩浆岩碱性增高，锆石中 Zr/Hf 比值随之升高。

表 3-67 随着岩浆岩碱性增加，锆石中 Zr/Hf 比值变化表

岩　石	花岗岩白岗岩	碱性花岗岩 碱性正长岩	云霞正长岩	钠质火成岩
Zr/Hf	36—46	30—68	51—73	74—153

碱性岩中 Zr/Hf 在锆矿物及造岩矿物中的分离较钙碱性岩浆岩明显，这是由于 Hf 比 Zr 更基性些。Zr 为两性元素比 Hf 易成络离子，在碱性条件下倾向于形成锆硅酸盐。而 Hf 则易与其它碱金属阳离子一起进入暗色矿物。由于碱性岩锆矿物中 Zr、Hf 分异较酸性岩大一些，因此 Zr/Hf 比值增高。而整个岩石中 Zr/Hf 比值较锆矿物的比值要小。

因为伟晶作用中，Zr、Hf 能形成 $M_2[RF_6]$ 络合物在气液中迁移。$Na_2[ZrF_6]$ 较 $Na_2[HfF_6]$ 稳定，溶解度又较大，所以作用早期 Zr 较 Hf 易于迁移，Hf 则残留富集。又因 Zr 的比重比 Hf 轻一倍，Zr 的浓度又大于 Hf，故伟晶早期矿物富 Zr，Zr/Hf 比值大；晚期矿物则富 Hf，Zr/Hf 比值降低。一般常见的早期黑云母花岗伟晶岩中的锆石多为长柱状，含 Zr 较高，Zr/Hf 比值可达 54.7。随着交代作用的发育，挥发分及水的增加，铪的活动性增强，出现锆石的变种水锆石、曲晶石、苗木石。这些矿物中 Zr 的含量降低，Hf 及 U、Th、REE、Y、P、H_2O 等成分相对增加，Zr/Hf 比值降低。交代型钠锂伟晶岩富 Hf，可以形成铪锆石及独立铪矿物铪石（Hafnan），该矿物含 $HfSiO_4$ 可达 90%。

岩浆岩自变质作用蚀变岩石中熔蚀锆石较相应的未蚀变岩石中锆石的 Zr/Hf 比值要低。这是由于自变质作用时，Na_2ZrF_6 较 Na_2HfF_6 活动性大，Zr 易被淋滤带出，Hf 则相对残留富集，因此岩浆岩被交代的中心部分的 Zr/Hf 比值减小。带出的 Zr 在岩体边缘部分或溶液交代形成的钠长岩中沉淀。这样形成的再生锆石具很高的 Zr/Hf 比值(48—190)。Zr、Hf 表现出明显的分离。

在碱质交代作用中 Zr/Hf 比值的变化方面，K 交代比 Na 交代更明显。由于 $K_2[ZrF_6]$ 和 $K_2[Zr(CO_3)_3]$ 的稳定性大于相应的 Na 的络合物，因此 Zr 的活动性更强，被交代带的锆矿物中 Zr/Hf 更低，而交代形成体锆矿物中 Zr/Hf 更高。

布特勒和桑姆普逊(1965)反对上述观点，他们认为氟与锆铪的络合物扩散的不同速率（扩散速率 $\alpha\, 1/\sqrt{M}$）应产生富 Hf 的氟化物液相体系。

极小部分 Zr 可以留待高温热液阶段析出。高温锡石中有锆的存在。与碱性岩有关的热液矿脉中有很多稀有的锆硅酸盐矿物（如斜锆石、钠锆石、基性异性石等），但数量很少，仅有矿物学意义。

三、表生作用中 Zr、Hf 的地球化学

地壳岩石中很大一部分 Zr 聚集在锆石中。因锆石的化学稳定性较高，故风化作用中它残留富集于风化剖面中。然而，在一定条件下锆石也被溶蚀。一般认为碱性条件下锆石最易溶解。赛泽纳(1966)认为：碱性及酸性水可以溶蚀锆石，锆石也可被有机酸溶液溶解。降低锆石稳定性的因素是它的变生状态、带状性、含包裹体、裂隙、细小的颗粒、存在一些腐蚀性粘土及有机物质。除锆石外，其它的锆硅酸盐及含锆矿物风化时，Zr 无疑将被释放出来。热带地区碱性异性霞石正长岩可形成富斜锆石 ZrO_2 的风化壳。

土壤中 Zr 的含量变化在 <30—2000ppm，平均为 264ppm，它明显富集在红土及铝土矿中。由长英质和碱性火成岩形成的铝土矿含 Zr 最高，来自碳酸盐类岩石的铝土矿含 Zr 最低。

由于锆石溶解度小，Zr^{4+} 离子即使在酸性介质中也易水解，形成 $ZrO_2 \cdot nH_2O$，$Zr(OH)_4$ 沉淀，因此天然水中锆的浓度很低。锆在水中的习性很复杂，强酸性水中($pH < 4$) 它可呈 Zr^{4+} 迁移。如 CO_3^{2-} 浓度高时，可呈 $[Zr(CO_3)_3]^{2-}$ 迁移。在某些酸性泉水中锆以 $Ca(ZrO)_2[CO_3]_2$ 或 $ZrO[CO_3]_2^{2-}$ 络离子形式存在。一些作者如赛泽纳(1966)倾向于 Zr 在溶液中呈锆酸络离子 ZrO_3^{2-}、$Zr_2O_5^{2-}$ 或 ZrO_4^{4-}。实验表明 Zr^{4+} 成 $[Zr_3(OH)_6Cl_3]^{3+}$ 聚合物存在于富 Zr 的酸性溶液中。可是，这些条件在自然界不一定广泛存在。

Zr 在溶液中的迁移形式可能有：1) 锆石的机械破碎物；2) 因离子交换吸附或替代，Zr 被某些粘土矿物吸附，Zr 在粘土矿物中富集的近似值如下：高岭石中为 80ppm、埃洛石中为 13ppm、伊利石中为 100ppm、蒙脱石中为 140ppm (德冈哈尔德特，1957)；3) 被溶解的 Zr 易水解成氧化物、氢氧化物或磷酸盐胶体质点。海水中 Zr 的主要化合物是 $Zr(OH)_4^0$，或许更一般的是 $Zr(OH)_n^{4-n}$。

Zr 在天然水中的丰度分别是：海水中为 0.026—0.03 毫克/升，油田水中为 <10 毫克/升，泉水中为 350 毫克/升，湖水中为 2.61 毫克/升，苏联五个煤矿水中的 Zr 达 1.1 毫克/升。

Zr 在空气中的丰度为 0.12 毫克/升(澳大利亚)，火山喷气中有一定量的 Zr。

沉积物中 Zr 的平均含量为 155ppm (德冈哈尔德特，1957) 或 200ppm (安德伍斯-京斯，Anderws-Jones，1968)，其丰度近似于 V、Rb、Sr。Zr 在各种沉积岩中的分布如表 3-68。

表 3-68　各种沉积岩及沉积物中 Zr 的含量 (ppm)

岩石及沉积物	未分异沉积物	砂、砂岩、杂砂岩	泥质沉积及页岩	碳酸盐岩	蒸发岩	燧块岩	沉积铁矿	锰结核	深海粘土
变化范围	188—264	160—464	130—283	20—140	0.4—29	29—44	80—174	155—445	150

锆在碎屑岩及砂中富集，化学沉积碳酸岩及蒸发岩中含 Zr 极少，深海粘土与各种页岩相似。兰泽(1970)注意到不同地区海洋粘土中含 Zr 量相似。深海粘土中平均为 150 ppm，大西洋中为 130ppm，太平洋中为 170ppm，Zr 与深海粘土胶体质点有关。锰结核中 Zr 的含量很高，可能 Zr 的水解胶状产物存在于锰的结核中，有时被包在各种沉积自

生铁锰矿物中。磷块岩中(氟碳磷灰石)富 Zr，可能是由于 Zr 成 $[ZrO(PO_4)_2]^{4-}$ 形式迁移，其溶解度不大，分解后形成含 Zr 磷块岩。

氧化锆常与许多稀有元素一起富集在煤灰中，$ZrO_2(+HfO_2)$ 的含量可高达 100—5000ppm。石油沥青中也有一定富集，为 50—2000ppm。

大多数有机物仅含微量的 Zr，但某些海相有机物可有一定程度的聚集(如太平洋中的浮游生物高于 5.8ppm，比海水高 10^5 倍)。

四、变质作用中锆、铪的地球化学

变质岩中锆以锆石出现，有残余及再生现象。锆石的晶形及 U/Pb 年龄是变质作用的物理化学条件及变质作用发生时代的原始记录。变质岩中的矿物（如单斜辉石、角闪石、石榴石、钛铁矿及榍石)可含一定量的锆。

锆在变质岩中的含量大约等于相应母岩的含量，片岩中约为 150 ppm，片麻岩中为 176ppm，麻粒岩中为 268ppm。泥质页岩进变质作用过程中，随变质作用的加深 Zr 无明显的变化。

第六节 钪

元素钪是根据周期系预言了它的存在和叙述了它的性质之后被发现的，在 1869 年门捷列夫曾预言有这个元素并称其为“类硼”，过了十年之后即于 1879 年正式发现了这一元素。钪是属于到目前为止还未在技术中获得广泛实际应用的稀有分散元素之一。

钪是周期系中第四(氪)周期第三族的元素，因为它在矿物中与其它稀土元素有密切的共生关系，同时它们的化学性质也彼此类似，所以有时将之归并于稀土类元素中，这主要由于钪的外电子壳层与稀土属同一类型之故。

一、钪的地球化学特征

钪的电子构型为 $3d^14s^2$，属惰性气体型离子，为亲石元素，亲氧性强，钪在周期表中虽位于第四周期铁族之首，但其亲铁性弱，同时也不形成 S、Se、Te 化合物，因此缺乏亲铜性质。

钪的同位素成分很简单，自然界中的钪只有一个稳定同位素 Sc^{45}。用人工方法已经得到 12 个放射性钪的同位素，具有不同的半衰期(从 Sc^{40}——0.22 秒到 Sc^{46}——85 天)。

在自然界中钪恒为 3+ 价，不受氧化还原影响，没有变价，很难还原为金属，故无自然元素。钪的基本地球化学参数如表 3-69。

但是钪在地壳中属于典型的分散元素之列，它在自然界很少形成显著的富集体，而是相当广泛地分散于各种造岩矿物(特别是 Mg 和 Fe^{2+} 的硅酸盐)和含钪的矿物之中。其原因主要是由于受钪的结晶化学性质所制约。

钪的结晶化学特性系取决于它的 3 价阳离子的大小以及它以类质同像置换其它元素的可能性。对钪来说，无论是异价的还是等价的类质同像置换都是很特性的。

表 3-69　钪的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Sc	21	44.96	15.04	2.992	1539	2727	$3d^14s^2$	1.3	22
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势电子伏特	还原电位(伏特)			离子电位	EK值
3+	1.641	1.44	0.732(+3)	6.54	$Sc^{3+}\rightarrow Sc$, −2.08			4.10	4.65(+3)

钪的异价类质同像主要是两种形式:

1）钪的 3 价离子置换 2 价阳离子 $Sc^{3+}\longrightarrow X^{2+}$

2）钪的 3 价离子置换 4 价阳离子 $Sc^{3+}\longrightarrow X^{4+}$。

首先钪在岩浆岩造岩矿物中的分散性质是属于第一类的，如辉石、橄榄石、角闪石等主要造岩矿物中 Sc^{3+} 置换 Fe^{2+} 或 Mg^{2+}，由于 Sc^{3+} 的半径大于 Mg^{2+} 而与 Fe^{2+} 相近，电负性小于 Fe^{2+} 而大于 Mg^{2+}，因此 Sc^{3+} 置换 Fe^{2+} 更为有利，应优先置换 Fe^{2+}，电价的补偿则可以依靠 Al 来实现：$Sc^{3+} + Al^{3+}\longrightarrow Fe^{2+} + Si^{4+}$。

关于 Sc^{3+} 置换 4 价锆和铪的阳离子问题，由于能量上的不利，因此通常 Sc^{3+} 并不堆积于锆铪矿物中，相反钪的矿物可有显著量的锆、铪，钪的硅酸盐——钪钇石经常含有相当量的锆铪，为保持电价平衡而有 Be 或部分 P 的进入。锡石和钨锰铁矿中的钪，有的研究者也常以异价类质同像来解释，并认为有铌或钽来进行电价补偿。如钪在锡石中的存在，谢尔宾纳认为，可能是 $Sc^{3+} + Nb^{5+}\longrightarrow 2Sn^{4+}$；钨锰铁矿中的钪，戈尔德施密特认为，$Fe^{2+}$ 及部分的 Mn^{2+} 被 Sc^{3+} 所替代，$[WO_4]^{2+}$ 为 $[NbO_4]^{3+}$ 或 $[TaO_4]^{3+}$ 所替代。尽管这一问题尚存在着不同的看法。

等价的类质同像置换，主要表现在 Sc^{3+} 置换 3 价稀土元素，另外也可进入于 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 的矿物中，现知钪相当经常地存在于稀土矿物内，属于这类矿物的为褐钇铌矿、黑稀金矿、钶钇矿、磷钇矿、硅铍钇矿、褐帘石、钍钇矿等。绿柱石中的钪很可能是替代内中六次配位的 Al 离子；云母中含钪高的原因，也可能是置换 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 的结果。此外，In^{3+} 与 Sc^{3+} 的共生也是完全可能的。

含钪的矿物是相当多的，据目前统计大约将近 50 种，依其成分属于下列四类：1）氧化物；2）钨酸盐；3）磷酸盐；4）硅酸盐，绝大多数含钪矿物是属于氧化物及硅酸盐。

关于钪本身的独立矿物，目前已知仅有三个，即钪钇矿 $(Sc, Y)_2Si_2O_7$、锆钪钇矿 $(Sc, Zr)_2Si_2O_7$、和基性磷铝石（过去误为 $Al_6(PO_4)_4(OH)_6\cdot 5H_2O$，1959 年确定该矿物的主要阳离子是 Sc 而不是 Al），它们在自然界中是相当稀少的。

在行星及太阳光谱中发现有钪，它是太阳中的普通元素。根据修斯和尤瑞（1956）的资料，钪的宇宙丰度为 28($Si = 10^6$)，贝特等（1960）列为每 10^6 硅原子中有自 20—40 个钪原子。

陨石中钪的丰度研究表明，在铁陨石中未发现有钪的存在，在石陨石中也在少铁的部

分，充分显示其强亲石性，钪在球粒陨石中的丰度是相当地固定。根据多数研究者的资料，大致变化于5—9.4ppm的范围，而无球粒陨石中钪的含量则高的多，一般为数十ppm（17—78ppm）；月球的月海玄武岩中钪的含量与之大致相当（多数为39—75ppm）。

地壳中钪的平均含量，早期研究者报道的数据较低，仅为几个ppm，后来则有所增高。据维诺格拉多夫（1962）的资料为10ppm，泰勒（1964）获得大陆地壳中钪的丰度为22ppm，弗里克伦德等（1963）得出的数值更高，为30ppm，可见钪的克拉克值并不算太低。

二、内生作用中钪的地球化学

在内生地质作用中，钪的主体是分散在岩浆岩中，部分地则堆集于残余的岩浆熔汁及气成-热液形成体内。

岩石圈中钪的基本部分是存在于基性岩中，钪在不同岩浆岩类型中的分布如表3-70。

表3-70 主要岩浆岩类型中钪的平均含量（ppm）

元素或化合物	超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩	碱性岩	研究者
Sc	30	40	4	2	—	鲍里森科，1959
”	15	30	—	富Ca 14　贫Ca 7	3	涂和魏，1961
”	5	24	2.5	3	—	维诺格拉多夫，1962
Sc_2O_3	7.3	28	—	4.1	2.4	鲍里森科，1964

所有研究者的资料都一致表明，钪在基性和超基性岩石中比在中性、酸性和碱性岩中有较高的含量，它是基性岩浆早期结晶作用的典型元素。大量的实际资料证实，从岩浆演化的早期到晚期，总的趋势是钪的绝对含量下降，但相对地说，钪在岩浆作用的早期阶段（甚至花岗岩成分的岩浆也一样）主要是分散的，而在晚期阶段则产生明显的富集。

岩浆作用中钪的地球化学行为，主要与Fe^{2+}、Mg^{2+}以及REE、Zr、Al、Be等相关，间接地也受SiO_2含量的影响，由于钪在岩浆熔汁中的低含量以及它与Fe^{2+}、Mg^{2+}结晶化学性质的近似性，因此促使它在岩浆岩中广泛分散，在岩浆结晶作用的基本阶段钪不形成独立矿物。

在所有岩浆岩中间，钪的最高含量是存在于辉石岩（达200—300ppm Sc_2O_3）和辉长岩（达76ppm Sc_2O_3），这些岩石中的主要造岩暗色矿物（如辉石、角闪石和黑云母）起着重要作用，它们含Sc_2O_3可达100—400ppm（表3-71）。

我国某地钒钛磁铁矿矿石和单矿物中钪的含量测定结果*，矿石中含钪为26—77 ppm，平均为44 ppm，钛铁矿中含钪为27.4—42.6 ppm，平均为30.5 ppm，钛磁铁矿为2.08—10.93ppm，平均为8.1ppm，表明钛铁矿中含钪较高，具有综合利用价值。

在酸性岩中钪的含量通常低于克拉克值，由于花岗岩类中的钪能进入的矿物数量不多，故使钪堆积于其残余熔汁及气成-热液溶液中。碱性岩中的含钪量也很低，特别是钠

* 据中国地质科学院矿床地质研究所（1979）资料。

表 3-71　岩浆岩的造岩矿物中的钪含量 (Sc_2O_3, ppm)

(据 ИМГРЭ, 1964)

岩石名称	橄榄石	辉　石	角闪石	黑云母
纯橄榄岩	5	—	—	—
橄榄岩	7	100	—	—
辉石岩	3	170	—	—
辉长岩	24	167	—	—
玄武岩	—	—	200	—
苏长岩	—	60	80	—
石英二长岩	—	—	125	5
花岗闪长岩	—	—	150	25
花岗岩	—	30	200	15

质火成岩中由于不利于钪的置换而几乎不含钪。

岩浆岩中钪的分布可用以解决某些岩石学问题，如 Sc/Mg 比值可作为混染作用的标志，比值下降表明内接触相中发生过混染作用。另外在对比不同时代的侵入体时，可利用锆石中的钪由从老到新的岩体不断增加的规律。

根据B. B. 达格拉依斯基等的研究资料，指出黑云母中的钪含量可以作为地质温度计，得出黑云母中的钪含量与岩石结晶作用的温度之间存在着一定的函数关系，并且建立了含黑云母的岩石形成的温度曲线(图 3-31)，从中可以看出，黑云母的形成温度越高，其含钪性则趋向降低。

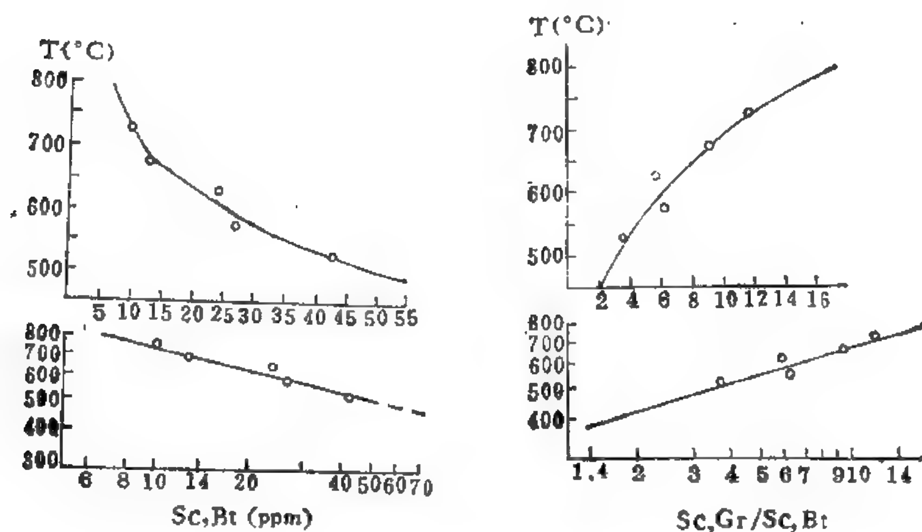


图 3-31　根据黑云母中钪的含量和根据 $\frac{Sc_{石榴子石}}{Sc_{黑云母}}$ 值测定的平均温度图表

(据达格拉依斯基等，1973)

下部——同样用对数比例尺

在伟晶作用中钪既表现为痕量元素于各种副矿物中，同时也发生某些富集，在个别场合下还导致形成钪的独立矿物—— 钪钇石。通常钪的含量不足以形成其独立矿物，而主要地分散于稀土的矿物以及其它(如曲晶石、绿柱石、钶铁矿、锡石、石榴子石、黑电气石

等)矿物中。钪主要产出于花岗伟晶岩中,或堆积于两种类型的花岗伟晶岩内:含稀土的斜长石-微斜长石伟晶岩及钠-锂类型伟晶岩,后者在含钪性方面仅具次要地位。

岩浆期后气成-热液作用中,在许多场合下发生钪的明显集中($Sc_2O_3 > 100ppm$),主要是于某些钠长石化花岗岩、云英岩、矽卡岩、碳酸盐岩等形成体的矿物之中。钪在其中的富集多是与花岗岩及其围岩的期后蚀变作用相关(只是某些碳酸盐岩矿床例外),这时2价铁特别是镁的含量急剧地减低,因而就促使钪在许多矿物中得到某些富集。

目前对于钪的富集与钠长石化直接联系的,研究资料尚不充分,经确定有的地区在水锆石和铜铁矿中含有钪;有的地区的相同矿物内则未发现钪或仅有不多量的存在。

钪在云英岩化作用中的富集表现得最为广泛,它含于云英岩型矿床的许多矿物之中:钨锰铁矿中达0.4%(Sc_2O_3),锡石中达0.2%,绿柱石中达0.2%,云母中达0.05%。它们与黄玉、萤石的紧密共生关系,表明氟对钪自岩浆源带出时所起的重要作用,它可能是呈氟化物类型的络合物形式进行迁移,尔后以含钪的钨锡等矿物形式析出。

鲍里森科和谢尔宾纳等曾研究了各个不同矿床的上千个钨铁锰矿和锡石样品,结果表明钪的高含量[0.02—0.2%(Sc_2O_3)]存在于云英岩型的高温气成-热液矿床的钨锰铁矿中,而热液矿床的钨锰铁矿中含钪量约低一级,为0.002%,同样的规律性也见于不同成因的锡石矿床中(表3-72)。

表3-72 不同成因钨锰铁矿与锡石中钪的含量对比

矿床类型	钨铁锰矿中 Sc_2O_3 的平均含量(%)	锡石中的 Sc_2O_3 约平均含量(%)
气成-热液矿床	0.045	0.05
热液矿床		
1) 石英-黑钨矿锡石矿床	0.002	0.006
2) 硫化物-锡石矿床		未发现

夕卡岩内一般是不含钪的,而当其中有 F、B、Al、Be 的矿物共生时,则出现有含钪的铁白云母[达0.6%(Sc_2O_3)],它可成为含钪的矿石矿物。碳酸盐岩中的钪被确定存在于烧绿石[达0.08%(Sc_2O_3)]及斜锆石[达0.07%(Sc_2O_3)]之中。

热液作用中有许多场合也发现有钪的存在,但是它很少形成重要的富集。如同气成-热液作用一样,热液成因形成的钨、锡矿床内钪是典型的伴生元素,但含量仅为十万分之几,在锡石-硫化物矿床中则多未发现钪的存在,表明在低温条件下当缺少足够量的F和CO_2时,钪的带出和迁移是困难的。同样,热液矿床与伟晶岩和交代矿床比较,钪与钇和镧系元素的关系也是不密切的。

三、表生作用中钪的地球化学

钪在表生带中的地球化学行为表现为两个途径,基本上决定于钪在原岩和矿床中是存在于那一种矿物。含在锡石-磷钇矿、锆石、石榴子石(较少程度还有钨锰铁矿)和其它矿物中的钪,由于这些矿物的稳定性,在地表不受强烈破坏而存留于砂矿中,对钪特别有意义的是在成因上与花岗岩、花岗伟晶岩、云英岩和碳酸盐岩有关的砂矿。

而呈类质同像混人物形式存在于主要造岩矿物中——辉石、角闪石、橄榄石等暗色矿物中的钪则另是一样，在表生作用中由于不稳定而很易发生破坏，产生部分地或完全地带走或被风化壳中的粘土质矿物所吸附。

在表生条件下，钪仍是分散的，它在表生作用中的行为与内生作用有显著的差异，内生作用中钪与 Fe^{2+}、Mg^{2+} 等密切共生，表生作用则发生相互分离；内生作用中钪能形成硅酸盐，与 PO_4 关系较小，表生作用则不能形成硅酸盐，而与磷酸盐关系密切；同时在内生作用中钪不成 Sc_2O_3（刚玉、赤铁矿中未曾发现），在表生作用中则可成 $Sc(OH)_3$ 在铝土矿、褐铁矿中稍行富集。

Sc^{3+} 的盐基性较 3 价镧系元素为小，而较 Al 大，简单的 Sc^{3+} 离子大概不能存在于溶液中，但明显地有形成相当稳定的络离子的倾向。它们包括如水溶液中的 $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$、$[Sc(H_2O)_5OH]^{2+}$ 以及很多含 (SO_4)、(HCO_3)、(CO_3) 及 F 的络化物。

在自然溶液中，pH 值对 Sc 离子的行为有着重要影响：在酸性溶液中 Sc 处于溶解状态，在中性或碱性溶液内 Sc 以不溶的氢氧化物分出（当 pH = 6.1 时）。由于天然水具有弱酸性（雨水 pH = 6）、中性或碱性（海水 pH = 8.3）性质，故钪在表生水溶液中或呈络离子形式搬运，或呈吸附状态。钪在海水中未发生重要富集，海水中的钪含量被确定 < 0.004 微克/公斤（斯丘茨等，1965）。

钪的盐基性较Al为强，故 $Sc(OH)_3$ 从水溶液中沉淀晚于 $Al(OH)_3$。与钪相近的元素在表生带的活动顺序为：Al > Sc > Y > Ce，因此在碱性环境中常有 Ce、La 等元素沉淀，而少钪存在。

在氧化带中钪可为褐铁矿、锰土吸附与 $TR(OH)_3$、磷钇镧矿相共生。应指出的是：因含钪黑钨矿在氧化带中常发生强烈变化，其中的钪几乎全部被滤失，在热带亚热带地区这种现象特别显著（氧化带深度可达数十米至百米），故在评价矿床上部的含钪性时应特别注意。当矿床有共生的黄铁矿时易形成酸性介质，钪则呈易溶的硫盐络合物进行迁移。

关于土壤中钪的含量，根据斯万对苏格兰的研究资料，平均约为 7ppm。维诺格拉多夫指出，由于基性超基性岩石中钪的含量较高，因此发育在这些岩石上部的土壤应含有较多的钪。

在形成难溶化合物沉淀时，钪最易集中在磷钙土及 Fe^{2+} 矿物（菱铁矿、鳞绿泥石、绿泥石）中，某些沉积铁矿内 Sc_2O_3 含量达 10—100ppm。钪为水解元素，故它沉淀在水解沉积物（如粘土及铝土矿）内，一般含量较低（平均为 4—5ppm），但某些铝土矿可这万分之几。

普通沉积岩类型中，钪主要含于页岩、粘土、硬砂岩和泥质岩，通常变化于 10—25 ppm，有时仅有几个 ppm 的钪于碳酸盐岩石和非泥质砂岩中。有关沉积岩中钪的含量择列于表 3-73。

由于钪为非变价元素，因此既可在氧化阶段集中，也可在还原环境中发生富集。

在生物圈中鉴于许多有机质岩石，特别是磷块岩、鱼骨以及煤、石油、沥青等都有钪的富集，表明生物活动或死亡有利于钪的沉淀，可能与钪可作为细菌的食料有一定关系。苏联煤矿中钪的平均含量为 5ppm，煤灰中 24ppm，最大含量达 140ppm，戈尔德施密特得出煤灰中含钪量为 40—600ppm。关于煤中钪的成因尚存在不同看法，有的认为是与吸附作用有关。

表 3-73　钪在沉积岩中的含量

岩石类型	Sc(ppm)	研究者
石灰岩	0.40—1.5	诺曼和哈斯根斯，1968
砂岩(152平均)	<0.00n%	纽曼等，1959
砂岩	1	涂和魏，1961
硬砂岩	8.8—12.8	诺曼和哈斯根斯，1968
页岩	13—15	涂和魏，1960，1961
泥质岩(32平均)	10	纽曼等，1959
粘土(2886平均)	12	沃尔科夫，1962
沉积铁氧化物	6.5—100	戈尔德施密特等，1931，1938
太平洋锰结核(5)	7—15	海魏特等，1963
海绿石砂岩	3	戈尔德施密特等，1931
苏联铝土矿(428)	10—65	捷林特耶娃，1959
美国铝土矿	4—10	戈登等，1952
磷酸盐质页岩(犹他州)	10—500	罗斯等，1962
砂矿	150—1500	罗斯等，1962

四、变质作用中钪的地球化学

变质岩中钪的平均含量相对了解较少，近年的有关研究表明，某些变质岩中钪的含量超过其克拉克值2—3倍，这与原岩的原始含量有关。如大理岩和石英岩中含钪最低，而泥质物质或基性岩等变质的则相对较高。变质岩中钪的带人是没有的，个别场合下钪的集中主要是重新分配的结果。

关于变质岩中钪的含量，选列若干具有代表性的数据列于表3-74。

表 3-74　变质岩中钪的含量

(据 C. 弗朗迪尔，1969)

岩石类型	Sc(ppm)	岩石类型	Sc(ppm)
大理岩	0.47—0.97	片麻岩	12
石英岩	1—3.2	角闪岩	10—50
变质页岩(40平均)	20	角闪片岩	15
片岩	1—3，10—20	蛇纹岩	10
绿色片岩	20—30	角闪岩(16平均)	57

恩吉尔等(1958)指出，副片麻岩的花岗岩化部分钪的含量是低的，表明花岗岩化作用中没有钪的富集。

根据达格拉依斯基的资料，变质岩中的黑云母和石榴子石内的钪含量可用以指示变质岩的形成温度。如按黑云母的钪的含量对科拉半岛科拉群各变质带的研究，得出夕线石-铁铝榴石-白云母相带的成岩温度为545—625℃；夕线石-铁铝榴石-正长石亚相带为550—700℃；粒变岩相带为610—845℃。用 $\frac{Sc_{石榴子石}}{Sc_{黑云母}}$ 也同样可用来指示成岩的温度。

第七节 钇和稀土元素

一、钇和稀土元素的地球化学特征

稀土元素包括元素周期表中原子序数为 57 到 71 的镧系 15 个元素，它们属第六周期第三副族。由于同族第五周期的钇的化学性质以及地球化学性质与镧系元素相似且密切伴生，因此把钇也归于此类而通称之为稀土元素 (REE 或 TR)。因镧系元素按原子序数，前半部分元素的性质与铈相近，后半部分与钇类同，故将该系元素分为两组：

1) 铈族稀土，又称轻稀土，以 ΣCe 或 LREE 表示：La (镧)、Ce(铈)、Pr (镨)、(Nd) (钕)、Pm (钷)、Sm (钐)和 Eu (铕)；

2) 钇族稀土，又称重稀土，用 ΣY 或 HREE 表示： Gd(钆)、Tb (铽)、Dy (镝)、Ho (钬)、Er (铒)、Tm (铥)、Yb (镱)、Lu (镥)和 Y (钇)。

自然界中稀土元素的同位素如表 3-75 所列，同位素分布符合奥多-哈金斯法则，即奇数稀土元素（如 Yb、Y、Pr、Tb、Ho 和 Tm）在自然界中只有一个稳定的同位素，而偶数的稀土元素（如 Ce、Nd、Sm、Eu、 Gd、 Dy、 Er、 Yb 及 Lu）却有 2—7 个同位素。$Z = 61$ 的 Pm 元素在自然界还未测定出来，因其同位素衰变太快（Pm^{145}、Pm^{147} 衰变得最慢，其半衰期也只有几年）。稀土元素还有四个放射性同位素：La^{138}、Nd^{144}、Sm^{147} 及 Lu^{176}。它们在自然界的分布都很稀少，同时衰变又很慢。过去在地质年龄的测定方面应用不多。但是随着分析测试技术的提高，七十年代开始，Sm-Nd 法已开始用于地质年龄的测定。Sm^{147} 经过 α 衰变形成 Nd^{143}，其衰变常数 $\lambda = 6.54 \times 10^{-12}$ 年$^{-1}$是现有地质年龄测定法中最小的一个，也是唯一的母体与子体属同系元素中的一个衰变系列，这就决定着 Sm-Nd 法有其独特的优点。因为钐和钕有着很相似的化学性质和很接近的离子半径，使得放射性成因的子体 Nd^{143} 形成以后很自然地继承母体在晶格中的位置，而不易逃逸。再者钐和钕有很强的抗变质特性，所以 Sm-Nd 法比起 Rb-Sr 法、U-Pb 法来有更大的优点，它可以使地质年代学家透过变质事件而了解变质以前的岩石形成时间。现在 Sm-Nd 法普遍用来测定古老岩石形成的时间，它是一种有巨大潜力的方法。

稀土元素是白色或灰白色金属，质地软，化学性质很活泼，电子层结构复杂，而且彼此间又非常相似，它们的电子构型可用通式 $4d^{10}4f^{0-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$ 表示，以电子的内层充填为特征，即由一个元素过渡到相邻的下一个元素时，不增加新的电子层，而电子是增加在次外电子层 $4f$ 上(由于 $5d$ 的能量 $>4f$)，只有当进入电子层的电子数目大于 7 时，$5d$ 电子层在能量上比 $4f$ 层有利。这可从镧系的第八个元素 Gd($Z=64$) 中看到，因 $4f$ 电子相互的斥力很强，新增加的第八个电子在能量上更有利的位置是 $5d$，因此出现了 $4f^75d$ 的电子构型。Gd 后面的元素仍然是 $4f^n5d^0$ 的电子构型，新增加的电子是在自旋方向相反的轨道上，这样镧系的第二周期从 Tb 到 Lu 中 $4f$ 层在能量上就更稳定了。

与第一周期相同，最后一个元素 Lu，其电子构型为 $4f^{14}5d^1$，这是由于 $4f$ 电子层已经填满，所以新增加的第十五个电子自然应当进入 $5d$ 的位置上。

在 Gd 以后 $4f$ 电子自旋方向的改变，事实上是稀土组分成两个亚组——铈组及钇组的物理基础。

表 3-75 稀土元素天然同位素的相对丰度

（据 E. 阿列克谢耶夫，1974）

元素	Z	N	丰度 (ppm)	元素	Z	N	丰度 (ppm)	元素	Z	N	丰度 (ppm)
Y	39	50	30.1	Sm	62	82	0.22	Dy	66	90	0.001
La	57	81	0.03			85	1.04			92	0.001
		82	34.8			86	0.78			94	0.113
Ce	58	78	0.18			87	0.95			95	0.93
		80	0.17			88	0.52			96	1.25
		82	62.50			90	1.84			97	1.22
		84	7.8			92	1.55			98	1.38
Pr	59	82	9.4	Eu	63	88	0.71	Ho	67	98	2.1
Nd	60	82	9.4			90	0.83	Er	68	94	0.001
		83	4.4	Gd	64	88	0.01			96	0.05
		84	8.7			90	0.15			98	0.94
		85	3.0			91	0.97			99	0.64
		86	6.3			92	1.35			100	0.76
		88	2.1			93	1.04			102	0.42
		90	2.0			94	1.64	Tm	69	100	0.60
						96	1.44	Yb	70	98	0.01
						94	1.2			100	0.09
										101	0.44
										102	0.68
										103	0.50
										104	0.98
										106	0.39
								Lu	71	104	0.50

由于电子的内层充填，镧族元素随着原子序数的增加，电子层数及最外层所含的电子数目总是保持不变，因此核对电子的吸引力加强，这就造成了随着原子序数的增加，其离子半径并不增加，而是大致保持不变，甚至稍微减小（由 La 的 1.13 Å 到 Lu 的 0.94 Å），这种现像称“镧系收缩”。尽管 REE 元素原子量的变化范围较大（89.92—174.98），但是镧系收缩后造成 REE 间晶体化学性质相似（如离子半径，电离势及电负性均相近）（表 3-51），这是它们在自然界经常共生的主要原因之一。

镧系元素的两个最外层电子结构相同，决定了它们的离子形式一样，在自然界与其它元素作用时，REE 总是具有共同的价态（3+），2 价的(Eu^{2+}) 及 4 价的 (Ce^{4+}、Pr^{4+})较少见，这是 REE 具有共同的地球化学行为的另一主要原因。

“镧系收缩”还产生另一重要的结果，即周期表中第六周期镧系以后的元素与第五周期同族元素相比，它们的原子、离子半径很相近，使得同族二元素的性质相近，它们在地壳中具有相似的地球化学行为(例如 Nb-Ta 和 Zr-Hf 等)。

另一方面随着原子序数的增加，各稀土元素的性质也出现一些规律性的变化，各元素之间也存在着一定的差异，从而引起稀土元素在自然界中的分离。产生这种分离的主要原因有：

表 3-76　稀土元素的某些特性和结晶化学参数

元素	原子序数	原子量	电子层结构	电负性	离子电价	原子半径(Å)	离子半径(Å)	离子电位
La	57	138.91	$4f^05d^16s^2$	1.2	3+	1.877	1.016	2.95
Ce	58	140.12	$4f^25d^06s^2$	1.2	3+,4+	1.824	1.034(+3),0.92(+4)	2.90(+3),4.35(+4)
Pr	59	140.91	$4f^35d^06s^2$	1.2	3+,4+	1.828	1.013(+3),0.90(+4)	2.96(+3),4.44(+4)
Nd	60	144.24	$4f^45d^06s^2$	1.3	3+,2+,4+	1.822	0.995(+3)	3.02(+3)
Pm	61	(147)	$4f^55d^06s^2$	1.3	3+	—	0.979	3.06
Sm	62	150.4	$4f^65d^06s^2$	1.3	3+	1.802	0.964	3.11
Eu	63	151.96	$4f^75d^06s^2$	1.2	3+,2+	1.983	1.09(+2), 0.95(+3)	1.83(+2),3.16(+3)
Gd	64	157.25	$4f^75d^16s^2$	1.3	3+	1.801	0.938	3.11
Tb	65	158.93	$4f^95d^06s^2$	1.3	3+,4+	1.783	0.923(+3),0.84(+4)	3.25(+3),4.76(+4)
Dy	66	162.50	$4f^{10}5d^06s^2$	1.3	3+	1.775	0.908	3.30
Ho	67	164.93	$4f^{11}5d^06s^2$	1.3	3+	1.767	0.894	3.36
Er	68	167.26	$4f^{12}5d^06s^2$	1.3	3+	1.758	0.881	3.41
Tm	69	168.93	$4f^{13}5d^06s^2$	1.3	3+,2+	1.747	0.87(+3)	3.45
Yb	70	173.04	$4f^{14}5d^06s^2$	1.2	3+,2+	1.939	0.93(+2),0.858(+3)	2.15(+2),3.50(+3)
Lu	71	174.97	$4f^{14}5d^16s^2$	1.3	3+	1.735	0.85	3.53
Y	39	88.91	$4d^15s^2$	1.2	3+	1.803	0.893	3.36

1）结晶化学因素。由于稀土各元素间离子半径的差别（表 3-76），因此使它们以类质同像形式加入其它矿物中的能力各不相同(详见类质同象一节)。

2）碱性的不同。REE^{3+} 的碱性与碱土金属相似，但它们的碱性随着离子半径的减小而降低，序列为：La → Ce → Pr → Nd → Sm → Eu → Gd → Tb → Dy → Y → Er → Tm → → Yb → Lu. 它们的氢氧化物的溶解及开始沉淀的 pH 值也按此方向降低，这就决定了它们的沉淀顺序及迁移能力不等，引起在自然界的分离。

3）电价的差别。稀土元素主要以 3+存在，但由于原子结构的差别，它们可能以形成 4 价及 2 价离子的形式存在，虽然这一可能性比较有限，但对稀土的分离却有重要意义。Ce^{4+} 的特点是离子半径小，离子电位高，具有两性特征。而 Eu^{2+} 离子半径大，离子电位低，是强碱性，因此可以预料，这些离子在相应的自然过程中会与其余 3 价稀土元素发生分离。

4）REE 元素的络合作用不等，原子价高，相应地离子半径较小的离子，也就是具有强的主极化性能的离子易于形成络阴离子，从这一原则来说，REE 元素不都是强的络合剂，而各稀土元素之间因离子半径的差别，形成络合物的能力各不相同，按下列顺序递增：



La → Ce → ···Gd··· → Y → Lu → Sc → Al。

以上可以看出：因 ΣY 形成络合物的能力大于 ΣCe，故 ΣY 在自然界的迁移能力较 ΣCe 强，迁移能力不等，可发生分离。

5）稀土元素被吸附的能力，被粘土等吸附剂吸附的能力随着原子序数的增加、半径的减小而减少，即 ΣCe 被吸附的能力大于 ΣY。

原子结构、晶体化学性质上的差异，造成了稀土元素在自然界中由于外部地质及物理和化学条件的改变，而使它们发生分离。反之，可以利用地质体中 REE 组分(配分)的特点来解释成岩及成矿过程中的地质和物理-化学条件。这是地质及地球化学中利用 REE 元

素作地球化学指示剂的理论基础。

自然界中的稀土元素主要以单矿物形式出现。已知稀土元素可以进入到250种以上的矿物之中，其中含稀土量大于5.8%以上的矿物有50—65种，它们可以看成是稀土元素的独立矿物。重要的稀土矿物主要是氟碳酸盐及磷酸盐。稀土矿物总的特征是：1）缺少硫化物或硫酸盐(只有极个别)，这也说明了稀土元素的亲氧性；2）稀土的硅酸盐主要是岛状构造，没有层状、架状及链状构造；3）大部分稀土矿物（特别是复杂氧化物及硅酸盐)都是非晶质状态。岩浆岩及伟晶岩中以硅酸盐及氧化物为主，热液矿床及风化壳中以氟碳酸盐、磷酸盐为主。富含钇的矿物几乎都存在于花岗岩类的岩石及与其有关的伟晶岩、气成-热液及热液矿床中。

稀土元素在各种矿物中有密切的共生关系，即铈族稀土元素和钇族稀土元素，往往同时存在于同一种矿物中。但是一般这两族稀土元素并不是等量地存在，有些矿物以含铈族稀土元素为主，而另一些矿物则以钇族稀土元素为主。因此戈尔德施密特等根据各种矿物中稀土元素X-射线光谱的分析，将含稀土的矿物分为下面几种类型：

1）完全配分型。由La至Lu几乎全部存在，而且铈族稀土元素和钇族稀土元素之间没有很强的选择性。根据各种稀土元素的含量可以分为两种亚类：

(1) 磷灰石型。就总的来看，铈族稀土元素的含量稍大于钇族稀土元素。含有相当量的由Ce到Yb原子序数为偶数的元素，这些元素在含量方面大致成以下的关系：

$$Ce \geqslant Nd \geqslant Sm \geqslant Gd \geqslant Dy \geqslant Er \geqslant Yb,$$

即含量向弱碱性的元素逐渐减小。

(2) 钇萤石型。与磷灰石型比较，钇萤石型含钇族稀土元素较富，同时原子序数为偶数的元素在含量上彼此近似。

2）选择分配型。在本类型中，铈族稀土元素与钇族稀土元素在含量上有显著的差异，这种差异可分为两种亚类：

(1)富于铈族稀土元素的矿物，属于这一类的有两种类型：

①独居石型，富于La、Ce、Pr、Nd及Sm等元素，此外还含有相当量的Gd，其关系为：$Ce > Nd > Sm \geqslant Gd$。独居石和氟铈镧矿等属于这种类型。

② 褐帘石型，富于La，Ce、Pr及Nd。Sm和Gd的含量较独居石型为少，即本型中最富含强碱性的稀土元素，属于这种类型的矿物有褐帘石、氟碳铈镧矿和铈矽石等。

(2) 富于钇族稀土元素的矿物，属于这一类的有三种类型：

① 淡红矽钇矿型，Dy的含量比较高，属于本型的矿物有淡红矽钇矿、矽铍钇矿以及多数的铌钽酸盐和钛铌钽酸盐矿物。

② 钪钇石型，以富含Yb为其特征，钪钇石及钇榍石属于这一种类型。

③ 磷钇矿型，其特征为铈族稀土元素的含量非常低，磷钇矿属于这种类型。

戈尔德施密特等关于矿物中稀土配分类型的划分，在稀土矿物研究的初期，曾经起过一定的作用。目前这种分类已不能满足工作中的需要。

以后，E. И. 谢苗诺夫从结晶化学观点出发，对于矿物中稀土配分类型，重新划分如下：

1）富于铈族稀土的选择配分型。根据选择程度的不同，可分出下面两种亚类：

(1) 富于铈族稀土的强选择配分型；

(2) 富于铈族稀土的选择配分型。

2) 富于钇的选择配分型。

3) 富于钇族稀土的选择配分型。

4) 复杂配分型或完全配分型。

矿物中的稀土配分与其结晶化学特点之间具有一定的关系。例如褐钇铌矿、方解石等阳离子为六次配位的矿物，一般为富于钇族稀土的选择配分型；配位数为7、8及9的矿物，其中 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 的比值不太大，一般为完全配分型矿物，选择程度不强；配位数为10的矿物，为富于铈族稀土的选择配分型；配位数为11及12的矿物，属于铈族稀土的强选择配分型。即一般配位数小者富于钇族稀土，大者富于铈族稀土，配位数中等者(7、8、9)属于完全配分型。

但有很多除外。例如磷钇矿、锆石和钍石中的阳离子，皆为八次配位的矿物，结晶构造也彼此类似，但这三种矿物的稀土配分不同，磷钇矿和锆石为富于钇族稀土的选择配分型，而钍石为富于铈族稀土的选择配分型，磷钇矿和锆石虽属于同一种类型，但不完全相同。属于同一族的矿物，稀土配分可以完全不相同，如锰铝榴石一般为富于钇族稀土的选择配分型，而钙铁榴石为富于铈族稀土的选择配分型。

根据晶体化学性质，褐钇铌矿应该是典型的富于钇族稀土的选择配分型矿物，但产于某些碱性正长岩或碱性花岗岩中的褐钇铌矿相对地富含铈族稀土。

同一种矿物，当其成因不同时，稀土的配分也往往不同（如独居石中 La/Nd 比值以及褐钇铌矿中 Yb、Gd、Dy、Nd、Ce 的含量与其成因之间的联系等）。热液阶段生成的含稀土矿物（如萤石、独居石及晶质铀矿等），其中铕（Eu）的含量一般高于在伟晶岩阶段或岩浆阶段所形成的相应矿物。

因此，矿物中稀土的配分是变化的，而其变化是有规律的，研究这些变化规律具有重要的意义。矿物中稀土配分的主要控制因素有如下几点：

1) 矿物的结晶构造；

2) 矿物的化学组成；

3) 矿物的离子组合及电价平衡；

4) 矿物的成因及共生组合。

以上四种因素密切相关，在研究矿物中稀土的配分时不能单纯地考虑一种因素，尤其是不能不考虑矿物的成因，这是最根本的因素。

稀土元素的主要工业矿物有：

含铈族(镧、铈、钕)的矿物：氟碳铈矿、氟碳钇钙矿及独居石；

最富含钐和钇的矿物：铌钇矿、黑稀金矿及硅铍钇矿；

含钇族(钇、镝、铒及镱)的矿物：钇易解石、黑稀金矿、褐钇铌矿、磷钇矿及氟碳钙铈矿等。

稀土元素也常以类质同像形式加入其它矿物晶格之中。与 REE 元素发生类质同像置换的元素有：Ba^{2+}、Sr^{2+}、Th^{4+}、Ca^{2+}、U^{4+}、Mn^{2+}、Hf^{4+}、Zr^{4+}、Sc^{3+}、Fe^{2+}等(图3-32)。

1.43　1.27　1.10　1.06　1.05　0.91　0.87　0.86　0.83　0.67

由于 REE 元素的半径差别，因此造成了各元素发生类质同象置换的差别。具有大半径阳离子的矿物(如 Sr、Ba 等)，主要与离子半径较大的 REE(ΣCe) 发生类质同象置换，

故 Sr 的矿物中经常有 Ce、La（如氟碳钡铈矿等）。小半径阳离子的矿物（如 Mn、Sc、Hf 及 Zr 的矿物）主要与离子半径较小的 REE(ΣY) 发生类质同像置换，故具有这些阳离子的矿物中经常含有 Lu 到 Dy 的 REE 元素。Ca、U 的离子半径与 REE 系列的中部的离子半径相当，故它们的矿物中可以看到所有的 REE 元素，但其中主要富集 REE 系列中部的元素（Dy 到 Gd）。钙矿物，特别是含 Ca 的造岩矿物（角闪石、辉石、方解石、磷灰石、榍石、钙钛矿及萤石等），它们在岩浆作用及热液作用中分散了地壳中 REE 的绝大部分，在 REE 元素的地球化学行为方面起了很大作用。Th 的矿物（方钍石、易解石及独居石）也可含有所有的 REE 元素，但是最经常聚集的是 ΣCe。可以认为：具有大离子半径及小离子半径的阳离子矿物经常是选择性的，具有中等离子半径的矿物是复合性的。

图 3-32 周期表中与 REE 进行类质同像置换的元素（赛米诺夫，1964）

REE 元素类质同象置换方式如下：

$Y^{3+} + Al^{3+} \longrightarrow Mn^{2+} + Si^{4+}$	锰铝榴石
$Ce^{3+} + Na^{1+} \longrightarrow 2Ca^{2+}$	铈钙钛矿
$Ce^{3+} + Ti^{4+} \longrightarrow Ca^{2+} + Nb^{5+}$	烧绿石
$Y^{3+} + Al^{3+} \longrightarrow Ca^{2+} + Ti^{4+}$	褐帘石，硅铍钇矿
$Y^{3+} + O^{2-} + F^{1-} \longrightarrow Ca^{2+} + F^{2-}$	钇萤石
$Y^{3+} + Be^{2+} \longrightarrow Ca^{2+} + B^{3+}$	硅铍钇矿-硅铍钙钛矿
$Ce^{3+} + Si^{4+} \longrightarrow Ca^{2+} + P^{5+}$	铈磷灰石-磷硅钙铈矿
$Y^{3+} + F^{1-} \longrightarrow Ca^{2+}$	萤石
$Y^{3+} + P^{5+} \longrightarrow Zr^{4+} + Si^{4+}$	磷钇矿，-锆石

有些 REE 元素的独立矿物或含 REE 的矿物（除 Eu^{2+} 及 Ce^{4+} 矿物外）不论选择性有多高，常见到含有 REE 组的所有元素，即使一个元素的含量很高的情况下，还可以有其它元素存在，哪怕含量很小（例如 REE 元素的配位数为 12 的铈铌钙钛矿）。虽然它是以 Ce 为主要成分（Ce 占总量的 53%），但详细研究的结果证明其中不仅含有 La、Ce、Pr、Nd，同时亦含有其余 REE 元素（如 Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu），但这些元素的含量可以很少（Lu 的含量只有 0.008%），这种现象已超过类质同象范围，只能用另一种概念——内潜同晶来解释。因为内潜同晶在配位数极大或极小的选择性矿物中较发育，而类质同象在配位数中等的复合性矿物中发育，所以只有复合性矿物中元素的比值与原始熔融体中元素的比值一致，所以复合性矿物是研究岩石形成的物理-化学条件的标志。

但是不是所有稀土矿物或含 REE 的矿物中都含有 REE 的任何组分，这取决于原始熔体及溶液中 REE 的活动性、浓度、矿物结晶构造及与 REE 元素具有同一配位数的元素性质等，所有这些决定了矿物中 REE 成分变化的范围。

稀土矿物中 La、Ce 与 Nd 有明显的相关性，假如以 Ce/Nd 比值为纵轴，La/Nd 比值为横轴，则各 REE 元素矿物成分呈直线状分布。

表生作用过程中 REE 元素可呈被氢氧化铁胶体及粘土矿物吸附状态存在。

微包裹体也是 REE 元素的一种存在形式，广东某地含 REE 花岗岩的黑云母中（经电子探针分析），含有 5 微米以下的稀土矿物包体，主要成分是 Ce、Nd、Pr、Gd、La 及 P 等。

（一）稀土元素在太阳系、陨石、月球及地球中的分布

稀土元素在太阳系、陨石、月球及地球中的分布具有一个共同的规律：1）各元素的分布完全服从奥多-哈金斯规律（偶数元素的丰度大于与其相邻二奇数元素的丰度）；2）随着原子序数的增大元素的丰度依次下降，只是下降的幅度在它们中有所不同而已。

沃勒斯坦（Wallerstein，1966 等）测定了太阳大气及 6 个 F-星体 REE 元素的丰度（表 3-77）。

表 3-77　太阳、6 个 F-星体 REE 元素的原子丰度（相对 Si 原子为 10^6）

（据沃勒斯坦等，1966）

元　素	Y^{39}	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
太阳	5.7，50，6.4	2.6	1.3	0.8（可能有误）	2.1	0.6	0.3（弱线）	0.3（弱线）	1.1，5.9
6 个 F-星体平均值	3.2	1.3	1.3	—	(2.1)	0.5	—		1.1，5.9

陨石中 REE 的分布量因陨石的类型不同，差别很大（表 3-78），但各陨石中 REE 的分布模式一致。从表中可以看出，铁陨石中 REE 的丰度比球粒陨石低四个数量级，陨石中 REE 元素也表现出亲氧性。富 Ca 无球粒陨石中 REE 的丰度比球粒陨石高出 11 倍，贫 Ca 无球粒陨石略低于或接近于球粒陨石。球粒陨石、铁陨石及富 Ca 无球粒陨石中 REE 都未发生分馏，只是在贫 Ca 无球粒陨石中轻稀土，特别是 Eu 相对球粒陨石有亏损，Eu 的亏损可能表明贫 Ca 无球粒陨石和球粒陨石之间氧化还原条件的不同而发生的矿物分异。从图 3-33 及表 3-76 中均可见陨石中 REE 元素的分布完全服从奥多-哈金斯法则，并且随着原子序数的增加其丰度降低，但其降低的幅度低于地壳的花岗岩及玄武岩（图 3-33）。

月样中 REE 的总量比球粒陨石高出 1—2 个数量级，中粒火成岩中为 195 ppm、月壤、月球角砾岩及月球玄武岩中为 310 到 400ppm。而稀土的相对丰度模式与球粒陨石、富 Ca 无球粒陨石和某些海洋玄武岩相似，这可说明月球、地球及陨石的组成物质的同源性。

月岩中的斜长石相对富 Eu，而辉石及不透明矿物中广泛表现出贫 Eu，并富含其它稀土元素。月球玄武岩等有 Eu 负异常，这对月球的演化过程可进一步说明，月球的早期历史上，其外壳形成了 100—200 公里的岩浆岩，由于冷却，富镁的铁镁矿物沉到底层，形成铁镁层，而斜长石开始结晶，再由于比重差异，斜长石保留在月球岩石圈的表面（即月表），月表氧逸度低（$10^{-13.5}$大气压），Eu主要呈 2 价状态而进入斜长石（替代Ca^{2+}），因此月球斜长岩显示出强烈的 Eu 正异常。因为斜长石的强烈堆积控制了 Eu 的正异常，而残余岩浆就贫 Eu，所以斜长岩的进一步堆积，使后期形成的岩石出现了 Eu 负异常，图 3-34 显示了这种过程中 Eu 异常的变化。镁铁质层可视为月海玄武岩的原始物质，当其微量元素

表 3 78 Y 和 La Lu 在陨石中的绝对丰度（ppm）

（据施切密特等 1963，1964）

大类		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣY, La–Lu
贫 Ca 无球粒陨石		0.2—2.9	0.015—0.21	0.81	0.0062—0.11	0.63	0.01—0.22	0.004—0.022	0.38	0.061	0.14—0.40	0.0046—0.1	0.021—0.25	0.0037—0.036	0.024—0.22	0.0058—0.039	0.43—5.6
富 Ca 无球粒陨石		3.17—28	1.57—4.89	4.02—12.9	0.67—1.96	3.18—10.0	0.73—3.17	0.20—0.83	0.92—4.47	0.109—0.71	0.89—4.89	0.14—1.07	0.34—3.05	0.047—0.98	0.23—2.37	0.044—0.50	18.3—79.2
球粒陨石	C_{e_1}	1.02—1.74	0.15—0.33	0.48—0.99	0.054—0.11	0.24—0.478	0.095—0.157	0.04—0.058	0.16—0.37	0.025—0.041	0.16—0.31	0.04—0.06	0.14—0.18	0.014—0.025	0.094—0.20	0.019—0.029	2.7—5.7
	C_H	2.09—2.15	0.29—0.74	0.48—0.88	0.12—0.13	0.52—0.65	0.08—0.24	0.066—0.088	0.29—0.40	0.049—0.057	0.26—0.39	0.034—0.082	0.21—0.25	0.027—0.053	0.052—0.20	0.010—0.038	5.1—9.9
	C_L	1.97—2.60	0.30—0.61	0.835—2.12	0.13—0.16	0.57—0.79	0.198—0.28	0.07—0.09	0.277—0.40	0.044—0.068	0.26—0.42	0.068—0.089	0.208—0.31	0.030—0.044	0.15—0.28	0.035—0.043	5.4—6.9
	C_{LL}	1.9—1.97	0.25—0.31	0.86—0.91	0.075—0.123	0.65—0.76	0.19—0.24	0.067—0.079	0.26—0.81	0.046—0.059	0.32—0.35	0.066—0.089	0.166—0.24	0.032—0.036	0.16—0.20	0.029—0.033	4.5—3.6
	CH_L	2.4—2.44	0.34—0.46	1.06—1.24	0.13—0.16	0.80—0.84	0.27—0.31	0.097—0.103	0.40—0.46	0.057—0.073	0.39—0.42	0.086—0.096	0.24—0.28	0.037—0.047	0.195—0.246	0.034—0.037	6.8—7.0
	C_{C_2}	1.44—1.77	0.19—0.30	0.59—1.24	0.090—0.15	0.40—0.62	0.13—0.21	0.050—0.078	0.24—0.38	0.022—0.049	0.22—0.36	0.054—0.076	0.132—0.149	0.22—0.037	0.113—0.184	0.022—0.032	3.8—6.0
	9个球粒陨石组合样	1.96	0.33	0.88	0.112	0.60	0.181	0.069	0.249	0.047		0.070	0.20	0.030	0.20	0.034	5.3
石铁陨石	橄榄石相	1.57	0.0177—0.12	0.0293—0.28	0.022—0.032	0.01—0.16	0.0016—0.112	0.031—0.018	0.0012—0.020	0.038	0.0009—0.016	0.0034—0.051	0.0007—0.094	0.001—0.0096	0.0026—0.043	0.0008—0.0059	0.73—2.8
	硅酸盐相磁性部分	5.6	1.12	2.98	0.37	2.08	0.68	0.22	1.10	0.14	0.97	0.23	0.63	0.096	0.50	0.083	16.8
	硅酸盐相	2.47	0.29	0.87	0.114	0.57	0.23	0.118	0.44	0.054	0.37	0.097	0.26	0.041	0.21	0.044	6.2
铁陨石			4.1×10^{-4}		1.9×10^{-4}		$(36—79)\times10^{-4}$	$(12.27)\times10^{-4}$			1.5×10^{-4}	$<10\times10^{-4}$ $<4.2\times10^{-4}$					

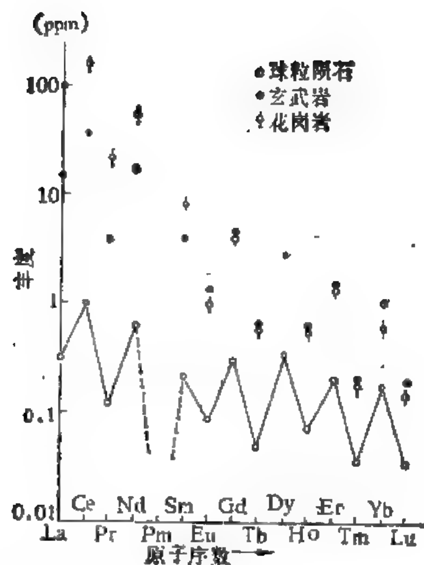


图 3-33 球粒陨石、玄武岩及花岗岩中稀土元素的分布模式(阿伦斯, 1965)

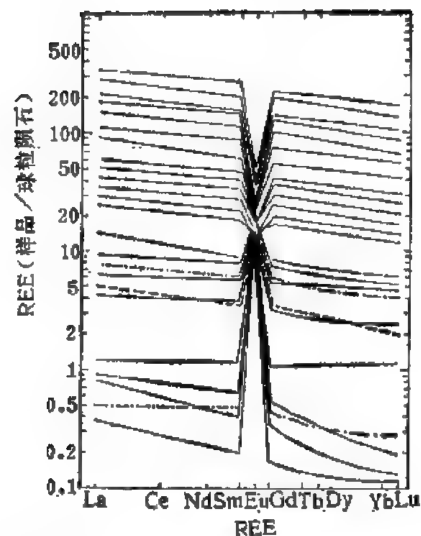


图 3-34 斜长岩和克里普岩系的 REE 分布型式(据瓦基达)

浓度达到一定时，月海玄武岩开始结晶，随着斜长石和铁镁矿物的进一步结晶，岩浆成分发生变化，苏长岩及其它含 REE 高的玄武岩就相继形成。早期古陨石冲击过程导致了斜长石堆积物的部分熔融、重熔，而形成角砾岩化过程。

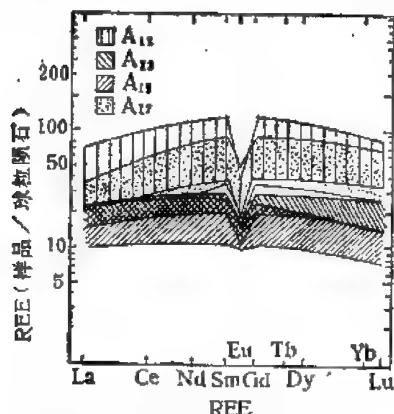


图 3-35 阿波罗-11, 12, 15, 17 月海玄武岩的 REE 分布型式(据瓦基达)

上述月海玄武岩中 Eu 负异常高，斜长岩 Eu 正异常高。经计算用 1 份玄武岩和约 5 份的斜长岩混合就可以消除 Eu 异常。另外月球表层富 Al、REE 及其它难熔元素 Sr、Ba 等，这一点与阿伦德石陨石包体相似，故可进一步说明月球是太阳星云早期高温凝聚阶段的产物。

地球中 REE 的丰度表 3-79 所列，而巴拉索夫等(1967)发表的地壳中 REE 的丰度为 100—110ppm，这是根据地壳中沉积岩 REE 的含量计算出来的，他们认为计算地壳中 REE 的丰度不能以酸性岩作基础，因花岗岩是属于来自地壳岩浆结晶分异的残余，有 Eu 的亏损。 地幔中 REE 的分异现象不明显与球粒陨石相似，这就进一步说明地幔物质代表形成地球的原始物质。 地幔分熔而形成的地壳，REE 含量增加，并且发生分异，ΣCe 在 REE 中的比例增加。

地壳的不同构造单元中稀土的分布特征不同，A. Б. 罗诺夫等(1972)认为大地构造剖面中，从优地槽到地台，REE 在砂岩、页岩中再分布加强，并且 ΣCe 含量增加。就大陆地壳和大洋地壳相比，其 REE 的组成明显不同，大陆地壳 (REE 总量 102 克/吨，$\Sigma Ce/\Sigma Y = 2.4$) 比大洋地壳 (REE 总量 94 克/吨，$\Sigma Ce/\Sigma Y = 0.8$) 更富 ΣCe。

表 3-79 地球中稀土的丰度

（据黎彤，1976）

原 序	元 素	地 壳	上地幔	下地幔	地 球
57	La	39	0.7	0.4	0.5
58	Ce	43	1.1	0.7	0.8
59	Pr	5.7	1	0.1	0.3
60	Nd	26	5	0.8	1.7
61	Pm	—	—	—	—
62	Sm	6.7	1.3	0.3	0.5
63	Eu	1.2	0.3	0.01	0.09
64	Gd	6.7	1.2	0.6	0.6
65	Tb	1.1	0.2	0.07	0.09
66	Dy	4.1	0.5	0.05	0.2
67	Ho	1.4	0.2	0.1	0.1
68	Er	2.7	0.5	0.3	0.3
69	Tm	0.25	0.05	0.05	0.02
70	Yb	2.7	0.5	0.3	0.3
71	Lu	0.8	0.15	0.05	0.7
39	Y	2.4	5	0.5	1.7
ΣREE		165.35	17.70	14.63	5.50
ΣCe		121.6	9.4	2.31	3.89
ΣY		43.75	8.3	2.32	3.31

二、内生作用中稀土元素的地球化学

在岩浆作用过程中稀土元素的变化主要有三类：

1）稀土元素总丰度（ΣREE）的变化；

2）轻稀土（La 到 Eu）相对重稀土（Gd 到 Lu）的变化，用 La/Yb、Ce/Yb 或 ΣCe/ΣY（ΣL REE/ΣHREE）表示；

3）铕与其它稀土元素的分馏作用，由于在所有的稀土元素中，只有 Eu 在熔融体中可以 2 价形式出现，因此在岩浆作用过程中可与其它稀土元素分离开来。铕在岩石中富集或亏损与岩石形成条件关系非常密切。

岩石矿物中稀土元素的分布通常用球粒陨石标准化的值相对于原子序数作图来表示。所谓标准化，即把岩石中各个稀土元素的浓度除以球粒陨石中相应元素的浓度，以消除奇偶数的影响（即偶数原子序数的稀土元素比奇数原子序数的稀土元素的丰度要高），然后将此值对应于稀土元素的原子序数作图，横坐标表示原子序数递增的十五种稀土元素，纵坐标（对数坐标）表示标准化的比值。

由于所有的岩石和矿物所含稀土与球粒陨石对比图都是一条平滑的曲线，因此有个别未分析的稀土元素（不超过 4 种），可以通过已精确分析的球粒陨石的标准化稀土值，用内插法求出。

岩浆结晶过程中稀土元素常产生一定的分馏过程，稀土元素在分馏过程中的分配型式受稀土元素的分配系数约束。岩浆过程中，在相之间平衡时，稀土元素在不同的相中

的浓度比是一个常数（K），该常数即是稀土元素的分配系数。

稀土元素的分配系数可以利用矿物中稀土元素的平均浓度来求得，也可以用实验数据求出(如喷出岩中稀土元素在固一液相间的分配系数,就可以利用稀土元素在斑晶矿物和基质中的浓度而求得)。

在熔融和结晶过程中，由于稀土元素的分配系系数与它们本身的大小以及被置换的元素的大小有关，与矿物的晶体结构(如配位数)有关，因此在同一熔融体中不同的矿物可以具有不同的分配系数。在不同的熔融体中，同种造岩矿物稀土元素的分配系数可以不同，这是因为熔融体的成分、碱度和挥发分等对它均有影响。此外该值还是温度和压力的函数等。总之，决定 K 值的因素是复杂的。

稀土元素的分配系数常被用来评价稀土元素的分布，认识岩浆熔融体在分离结晶过程中的稀土元素的成分和含量的演化趋势，并可解释在相同岩浆系列中稀土元素在矿物中的分配特征。

早期岩浆结晶过程中稀土元素的析出较少，一般不产生富集，而在伟晶、气成-热液及热液作用中稀土元素可以大量析出，常富集形成一些具有重要工业意义的矿床。各类火成岩中 REE 的含量见表 3-80。由表中可以看出，以超基性岩、基性岩中 REE 的含量最低，而酸性较高，碱性岩最高，故内生作用过程中，REE 元素的富集一般与酸性-碱性岩及超基性碱性岩关系密切。各类火成岩中 REE 的配分也呈现出规律性的变化，即由超基性岩→基性岩→酸性岩→碱性岩 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 比值规律地增加。稀土元素的矿化与母岩性质关系密切。钇族稀土的富集主要与碱性花岗岩类有关；铈族、钇族在酸性-碱性侵入杂岩中比较富集；而铈族的富集则主要与霞石正长岩有关。超基性-碱性杂岩的特点是仅仅铈、镧、钕和镨的富集程度较高。因此，铈族可以聚集在不同成分的岩浆岩和岩浆期后的地质体中，而钇族主要聚集在与花岗岩和碱性花岗岩类有关的岩浆期后转生岩中。

表 3-80　各类火成岩中 REE 的含量

岩石类型 / TR 元素	橄榄岩	辉岩	花岗岩	白岗岩	碱性-超基性岩	碱性霞石岩	正长岩	霞石正长岩	辉绿伟晶岩	花岗伟晶岩	细晶岩
$\Sigma Ce/\Sigma Y$	1.1	1.0	1.2—1.7	12.0	3.5	2.9	3.0	3.7	0.7	0.6	0.35
Ce/Nd	1.4	1.3	1.3—2.0	3.6	2.6	1.9	2.1	2.1	1.7	2.1	1.1
TR_2O_3	2.0×10^{-4}	9.0×10^{-4}	9.4×10^{-4}	2.7×10^{-2}—4.2×10^{-2}	1.8×10^{-1}	2.2×10^{-2}	3.3×10^{-2}	3.6×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.5×10^{-2}	3.4×10^{-2}

REE 的富集与火山岩关系不大，但近几年在碒性流纹岩及碒流岩中发现 REE 的含量比酸性岩的平均值高得多。M. Г. 鲁布等人在流纹岩中发现有高含量 REE 的褐帘石等。太平洋最新及现代的火山产物及喷出岩中有高含量的 REE、Nb、Zr 及 Ga，大部分稀土、稀有元素分散于深色玻璃基质之中，证明原始岩浆就富含这些元素。硅钛铈钇矿也可呈斑晶形式出现。

由于岩浆作用、伟晶作用及热液作用发育的过程中，都在晚期发生钇族元素的聚集(与铈族相比而言)。这个规律表现为较晚期的侵入岩石含 ΣY 比早期的多。随着伟晶作用、气成-热液及热液作用的发展，富含 ΣCe 矿物将被富含 ΣY 矿物所取代，因此 Y 与 REE

的总量之比以及 $\Sigma Y/\Sigma Ce$ 之比随着上述作用的发展而呈现规律性变化，同时各个元素之间的比例也在变化。上述这些比例可作为说明其地球化学特征的指标。

因所有造岩元素中 Ca^{2+} 与 REE^{3+} 最接近，Ca^{2+} 易被 REE^{3+} 置换，故岩浆作用过程中 REE 的性状严格受 Ca^{2+} 的控制，内生作用过程中 REE 的地球化学行为在相当程度上取决于 Ca 在岩浆熔融体中的原始浓度。

因为超基性及基性岩中以 REE 的低含量及未经分离为特征，岩石中 Ca 的含量高，所以在岩浆作用及伟晶作用中均无独立的 REE 矿物出现，REE 主要分布在含 Ca 的造岩矿物——角闪石、斜长石及辉石之中，含 Ca 的副矿物中 REE 的含量最高(如榍石中 REE_2O_3 为 1.0%，磷灰石中为 0.5—1.0%，钙钛矿中为 1.5%)。基性岩(辉长岩系列)比超基性岩含 REE 的矿物增多，它们的副矿物特别富含 Sm、Gd 及 Dy。

大洋玄武岩中 REE 的总量为 96ppm，高于基性岩，REE 的分布模式与陨石相同，轻重稀土之间未发生分异。大陆拉斑玄武岩中的 REE 总量与大洋的接近，但 REE 产生了一些分异，与球粒陨石相比，较富 ΣCe。而因碱性玄武岩中 REE 的分异作用更强，更富 ΣCe(图 3-26)，故可用 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 来区别不同成因的玄武岩。另外，卡尔逊等(1978)对太平洋、大西洋和印度洋的大洋拉斑玄武岩进行了钕同位素的测定，他们得到的 Nd^{143}/Nd^{144} 比值在 0.51310 到 0.51325 之间。三大洋的大洋拉斑玄武岩之间的差别非常小，这是因为世界大洋下伏的地幔相当均一，所以派生的岩浆也相近。但这些深海拉斑玄武岩与大洋岛屿玄武岩之间的同位素成分有差别，说明地幔中存在着化学成分不同的玄武岩来源区。

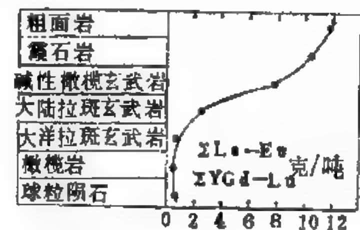


图 3-36　原始岩浆演化过程中 ΣCe 元素的分布(赛米诺夫，1964)

超基性-碱性岩(霓霓钠辉岩-霓霞岩-磷霞岩类型的岩石)中 REE 的含量较高，并明显富 ΣCe。REE 元素以较高的含量进入岩浆岩及与其有关的伟晶岩的副矿物及造岩矿物之中(铈铌钙钛矿，磷灰石，榍石及异性石等)。稀土元素通常分散在 Ca 及 Zr 的矿物之中。相当少的情况下，当侵入体是在特殊条件下形成时，岩体的个别地段或层位(层状侵入体)有附生的稀土元素矿物富集，形成极特殊的铈铌钙钛矿和异性石矿床。在其伟晶岩中有时可见有独立的 ΣCe 稀土矿物——褐帘石及独居石。这类岩石在遭受岩浆期后交代作用时，分散状的稀土转入热液，可以引起 REE 的矿化。

花岗岩中稀土发生分馏，$\Sigma Ce/\Sigma Y$ 比值界于基性岩与碱性岩之间。花岗岩中的 REE 主要呈副矿物(独居石、褐帘石及磷钇矿等)出现。它们当中的 REE 为岩石中 REE 的主要部分(表 3-81)。花岗岩中部分 REE 分散在造岩矿物之中，因为除黑云母中 REE_2O_3 为 1006.2 克/吨外，其它造岩矿物中含 REE 量比花岗岩本身低得多，所以它们所占分散在岩石中的 REE 含量是微不足道的。

依花岗岩的原始成分不同，形成的副矿物组合可分为独居石型及褐帘石型。前者的副矿物组合为独居石、磷钇矿、钛铁矿及金红石等；后者为褐帘石、榍石及磁铁矿等。这种不同组合的形成除与原始岩浆中的 REE 及 P 的浓度有关外，更主要决定于岩浆中 Ca 的含量。褐帘石型的花岗岩是 Ca 过饱和，即 $\frac{Na + K + 2Ca}{2Al} > 1$；而独居石型是

表 3-81 火成岩中 REE 元素的独立矿物中 REE_2O_3 的平均含量

（据利亚霍维奇，1977）

矿 物	REE_2O_3(%)	K_A（富集系数）	矿 物	REE_2O_3(%)	K_A
独居石(9)	56.36	1610	多钛铌矿(1)	31.26	893
磷钇矿(1)	52.10	1500	复稀金矿(1)	26.78	765
硅铍钇矿(1)	47.15	1347	黑稀金矿(1)	21.32	609
硅钛铈钇矿(1)	43.42	1255	褐帘石(44)	20.61	588
褐钇铌矿(1)	32.20	920			

$$\frac{Na + K + 2Ca}{2Al} < 1。$$

不同成因的花岗岩（基性岩浆分异、地壳硅铝层重熔及花岗岩化）中，副矿物中的 REE 含量及其组分特征均不相同。重熔花岗岩类与花岗岩化形成的花岗岩类相比，其褐帘石、磷灰石及萤石等副矿物中 REE 的含量较高（表 3-82）。因副片麻岩及混合岩中萤石的 REE 含量较低，而基性岩中的副矿物所含 REE 只有花岗岩同类矿物中的 1/2—1/10。辉长岩建造花岗岩中的磷灰石和绿帘石等副矿物所含的 REE 元素比重熔花岗岩类矿物要低得多，这种特征也适用于其它矿物（如石榴石及锆石等）。不同成因花岗岩类的副矿物中 REE 的组分不同（表 3-83），花岗岩化形成的花岗岩中，所有副矿物特别是磷灰石和堇青石，富含中组 REE (Sm-Ho) 及钇组 REE。此外，R. E. 埃曼等研究了黑森林地区的花岗岩，其中上泥盆—下石炭纪花岗岩（360 百万年），为花岗岩化成因，其 REE 的分布模式为一条平滑曲线，而上石炭纪花岗岩（313—288 百万年），为重熔花岗岩，REE 的分布模式上出现 Eu 异常（图 3-37；3-38）。我国华南花岗岩也有类似的规律（图 3-39；3-40）。

由于同源花岗岩体的副矿物中 REE 的组分特点一致，独居石、褐帘石含量高的花岗岩中，副矿物（磷灰石、榍石、萤石等）所含的 REE 比独居石、褐帘石含量少的花岗岩中

表 3-82 不同成因花岗岩类副矿物中的 REE_2O_3(%)

（利亚霍维奇，1977）

不同成因的花岗岩类 \ 矿物	褐帘石	磷灰石	萤 石	绿帘石	榍 石
再生侵入花岗岩	20.61(44)	0.69(75)	0.44(10)	1.16(21)	1.71(63)
原地交代花岗岩	11.15(21)	0.56(10)	0.20(4)	3.58(2)	1.92
辉长建造的花岗岩	—	0.23(7)		0.045(3)	2.46

注：括号内为样品数。

REE 的含量要少，因此根据副矿物中 REE 元素含量的多少，可以判断花岗岩中稀土元素独立矿物的大概含量。

碱性岩中稀土元素的含量高于其它火成岩类，并且明显富 ΣCe。由于碱性岩贫 Ca，REE 元素除部分分散在造岩矿物中外，大量集中在岩浆期后的碱性溶液当中，因此当碱性岩中 Na/Ca 比值不同时，其中稀土矿物也有差别。矽钠铈镧矿、菱形绿柱石等与富 Na 的角闪石、辉石共生，是钠质霞石正长岩的标型矿物，在这种岩石中 Na > Ca。铈磷灰石、褐帘石与富含 Ca 的辉石共生，是云霞正长岩的标型矿物，此类岩石 Na < Ca，而绿层矽铈钛矿是过渡类型的，两类岩石中都可存在。

表 8-83 不同成因花岗岩类副矿物中 REE 的组分

(利亚霍维奇,1971)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	DY	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
褐帘石														
再生侵入花岗岩(22)	20.06	50.13	5.19	15.58	1.36	0.09	0.48	0.05	0.51	0.06	0.17	0.02	0.26	0.02
		Σ96.96					Σ2.55					Σ0.47		
原地交代花岗岩(14)	24.70	48.93	4.56	16.56	1.96	0.09	1.59	0.14	0.59	0.05	0.34	0.08	0.34	0.02
		Σ94.92					Σ 4.42					Σ0.78		
磷灰石														
再生侵入花岗岩(25)	13.53	34.12	6.40	27.18	6.73	0.58	7.63	0.96	4.28	0.63	1.40	0.20	1.22	0.13
		Σ76.23					Σ 20.8					Σ0.57		
原地交代花岗岩(7)	6.25	24.81	3.63	27.62	8.74		11.64	1.15	5.30	1.72	4.54	0.93	3.53	0.13
		Σ62.31					Σ28.55					Σ9.13		
片麻岩和混合岩(14)	7.87	25.35	5.50	30.99	6.96	0.40	8.87	0.55	5.85	0.99	3.41	0.51	2.51	0.24
		Σ69.71					Σ23.62					Σ6.67		
基性岩(22)	16.30	37.94	6.18	22.11	5.15	0.49	4.44	0.63	2.11	0.38	0.98	0.06	0.68	0.07
		Σ85.01					Σ13.20					Σ1.79		
萤石														
再生侵入花岗岩(7)	13.01	29.42	5.77	15.21	2.86	0.28	7.20	0.96	9.17	1.27	4.32	0.75	8.35	1.38
		Σ63.41					Σ21.76					Σ14.80		
原地交代花岗岩(5)	11.83	26.20	3.46	13.31	5.67	0.41	9.60	0.52	4.53	1.91	6.71	7.94	7.35	0.55
		Σ54.80					Σ22.64					Σ22.55		
绿帘石														
再生侵入花岗岩(15)	15.16	35.15	5.11	16.63	4.40	0.50	5.08	0.90	3.90	0.86	2.89	0.34	7.96	1.20
		Σ71.99					Σ15.64					Σ12.39		
原地交代花岗岩(2)	14.48	33.50	4.28	12.38	6.02	0.26	6.33	2.70	6.57	0.62	4.22	1.46	5.96	1.16
		Σ64.64					Σ22.55					Σ12.80		

注：括号内为样品数。

伟晶作用中 REE 的含量较相应的侵入岩为高，REE 的富集与花岗伟晶岩、碱性花岗伟晶岩有关，较少程度上与钠质霞石正长伟晶岩有关，而云霞正长伟晶岩中不富集 REE，前二者相对富 ΣY；而碱性伟晶岩相对富 ΣCe。花岗伟晶岩具有各式各样的 REE 的独立矿物，早期 Na-Ca 阶段有独居石、磷钇矿、淡红矽钇矿及 REE 的铌钽酸盐类，它们存在于伟晶岩的边缘及黑云母伟晶岩中。晚期钠交代阶段有含 REE 的 u-Th 铌钽酸盐矿物析出，高温伟晶岩中的所有 REE 矿物基本上保持岩浆矿物的 REE 组分，低温伟晶岩的 REE 矿物则更富含钇。伟晶岩形成过程中钇族矿物的晶出晚于铈族(如磷钇矿晚于独居石，褐钇铌矿晚于褐帘石等)。花岗伟晶岩比花岗岩含更高的 ΣY。

碱性伟晶岩中的 REE 主要富集在晚期阶段，集中在黑色的含 Ca 矿物（如铈铌钙钛矿、烧绿石)中，少部分分散在钾长石、霞石及钠铁闪石等矿物之中。

(一) 气成-热液作用

在空间上和成因上与霞石正长岩、碱性正长岩及碱性花岗岩有关的气成-热液中 REE

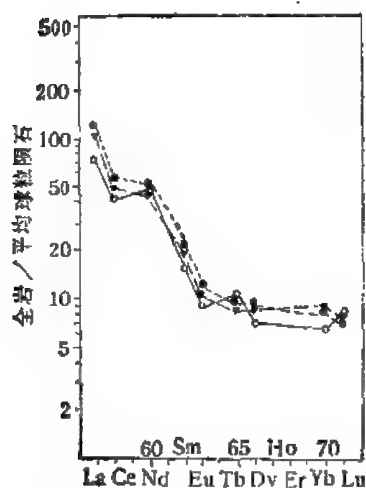


图 3-37 花岗岩化作用成因的花岗岩中稀土元素的丰度分布型式(据埃墨曼，1975)

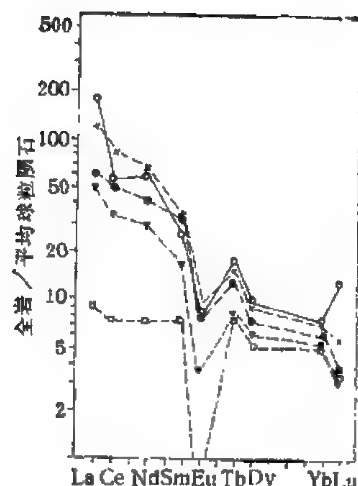


图 3-38 岩浆分异作用成因的花岗岩中稀土元素的丰度分布型式(据埃墨曼，1975)

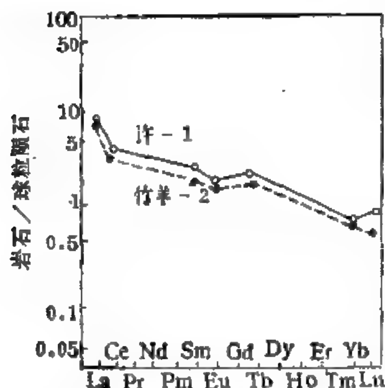


图 3-39 华南雪峰期和加里东期花岗岩的稀土分布型式(据中国科学院贵阳地球化学研究所，1979)

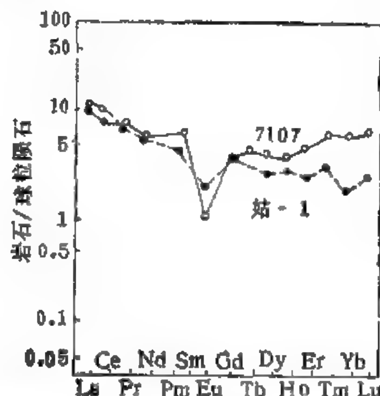


图 3-40 华南燕山期花岗岩的稀土分布型式(据中国科学院贵阳地球化学研究所，1979)

的富集具有重要的意义，而与正常花岗岩有关的气成-热液中 REE 的富集不常见。因超基性-碱性岩中原来的分散在含 Ca 矿物中的 REE 元素，在岩石受到气成-热液(碳酸岩化、霞石化)交代时，REE 转入溶液，故在这些作用的晚期可有 REE 的析出，富集(烧绿石、氟碳铈矿等)。此作用过程中产生富集的不仅有 ΣCe，而且还有 ΣY，这是由于在碱性增高的条件下，REE 元素可形成易溶的络合物，能长时间保存在热液中之故。REE 矿物常呈氟碳酸盐的形式析出，还经常与萤石等含 F 之矿物共生，故推测此阶段中的 REE 主要呈含 F、CO_3^{2-} 的络阴离子形式迁移。气成-热液中 REE 的富集与母岩的成分及蚀变类型密切相关。

由于铈族稀土具有较大的碱性，所以与超基性-碱性岩有关的岩浆期后地质体中主要富集镧、铈及镨，它们与 Sr 和 Ba 紧密共生。仅在锆的矿物(异性石)中见到为数不多的钐和钇族稀土元素的聚集。因此与超基性-碱性岩共生的仅含 ΣCe 族稀土。

含 Ca 很少的酸性-碱性侵入杂岩中，稀土元素在岩石(霞石正长岩，碱性正长岩)的矿

物中分散得不多，而在岩浆期后溶液中聚集有相当数量的 REE 元素。当这些岩石发生钠长石化时便分离出稀土元素矿物，与上述杂岩早期侵入相的岩浆期后地质体有关的主要是铈族稀土元素的聚集(钠长石化中形成烧绿石，铈磷灰石)，而和最晚期分异产物的气成-热液作用有关的则是钇族稀土的聚集(在钠长岩中出现褐钇钶矿，钇易解石，硅铍钇矿等)。钇族元素通常在次碱性和碱性花岗岩体的晚期酸性分异体中最富集。

(二) 钠长石化作用

与碱性岩及碱性花岗岩有关的钠长石化作用过程中，REE 常发生富集，并具工业价值。碱性花岗岩的钠长岩富 ΣY，它们呈独立矿物——黑稀金矿、褐钇钶矿、硅铍钇矿等。而锆石、萤石中也分散有 REE。霞石正长岩的钠长岩富 ΣCe 独立矿物有铈磷灰石、褐帘石、氟碳铈矿，含 REE 的矿物有烧绿石、锆石等。一些古老片岩发育地区的构造带内，发育钠长石化交代作用而形成的钠长岩往往也富含 REE，同时还有 Nb、Ta、Zr、Be 等矿化。钠长岩中 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 为 1，未发生 REE 的分馏，独立矿物——钇萤石、氟铈矿、硅铍钇矿、氟碳铈矿等等。含 REE 的矿物有烧绿石，变生锆石等。

(三) 云英岩化作用

与正常花岗岩有关的云英岩过程中 REE 不富集，而是分散于钛铀矿中，与钨锰铁矿、辉钼矿、绿柱石等共存于云英岩中。而与碱性、半碱性花岗岩有关的云英岩则有 REE的富集，并且$\Sigma Ce/\Sigma Y \approx 1$，独立矿物有独居石、磷钇矿、氟碳铈矿等。也有部分分散在萤石等中。

矽卡岩化过程中 REE 的含量增高，但它们都分散在一些含钙的矿物(石榴石、符山石等)中。

(四) 碳 酸 盐 化

与超基性-碱性岩有关的碳酸盐化的早阶段 REE 分散在方解石、磷灰石之中，仅少部分形成铈铌钙钛矿、钶钇矿等，稍晚阶段少部分分散在方解石、磷灰石之中，大部分形成烧绿石等。晚期的白云石碳酸岩中，REE 析出较多，并且 90% 是呈独立矿物——独居石、氟碳铈矿等存在，少量分散在白云石中。晚期白云岩中 REE 的来源是由方解石分解释放出来，然后由热液带入。

(五) 热 液 作 用

REE 可大量析出，形成有工业意义的矿化。REE 的行为与母岩成分关系很大，产生 REE 富集的热液主要与正长辉石岩-碱性正长岩-正长岩及碱性花岗岩-花岗正长岩-花岗岩(常为白岗岩)系列的各种岩石有关，与正常花岗岩有关的热液贫 REE。热液中的 REE 主要呈磷酸盐、氟碳酸盐等独立矿物出现，也有少量分散在萤石之中。REE 矿物常与萤石共生，有时也与赤铁矿、磁铁矿及重晶石共生，故热液中 REE 可呈含 F、CO_3^{2-} 的络合物形式迁移。实验证明，在热液中 Fe^{3+}、Al^{3+} 等较REE含量高得多时，REE 的 $[FeF_6]^{3-}$ 络合物也可存在。在有大量重晶石存在时，$[REE(SO_4)_3]^{3-}$ 或 REE 与 SO_4^{2-} 的复盐的形式也有存在的可能性。

碱性岩体附近的紫色萤石，有时伴以重晶石是一很好的找矿标志。

因为 REE 元素在内生作用中常与 U、Th、Nb、Ta、Ti、Fe 等元素共生，所以应注意有关矿床的综合利用。

三、表生作用中稀土元素的地球化学

当岩石风化时，独居石等矿物耐风化能力强，常保存下来，形成残积、坡积物。被溶解的 REE 元素大部分以碳酸盐及有机络合物形式迁移，含碱金属的稀土碳酸盐和有机络合物的稳定性从La到Lu顺序增加，在潮湿环境的天然水中当 HCO_3^- 的含量比较高时，可以引起重稀土比轻稀土有较高的溶解度，故前者在风化过程中迁移能力较强。

REE 是弱碱性元素，表生作用条件下它们的氢氧化物在 pH 近于 6—8 时沉淀，而天然水的 pH 值与此相近，稀土元素在表生条件下以溶解状态进行迁移的能力有限，绝大部分呈矿物(独居石、褐帘石等)碎屑残留在土壤及沉积物之中。

REE 元素易于被粘土矿物等吸附，而且被吸附的性能明显地受溶液的 pH 值控制，随着 pH 值的增加，粘土矿物吸附 REE 的能力增加。

表生作用中 REE 元素还可形成一些新的次生矿物[如碳酸盐（水菱钇矿、镧石等)、氧化物(铈石)、磷酸盐(磷铈矿、水磷铈矿)、硅酸盐(硅钛铈矿)等。风化过程中 REE 的含量较母岩有些升高，稀土的最大含量常出现在火成岩及变质岩的风化壳中。风化过程中 REE 的含量及组分取决于母岩的原始组分及风化的阶段性。几种主要类型岩石风化壳

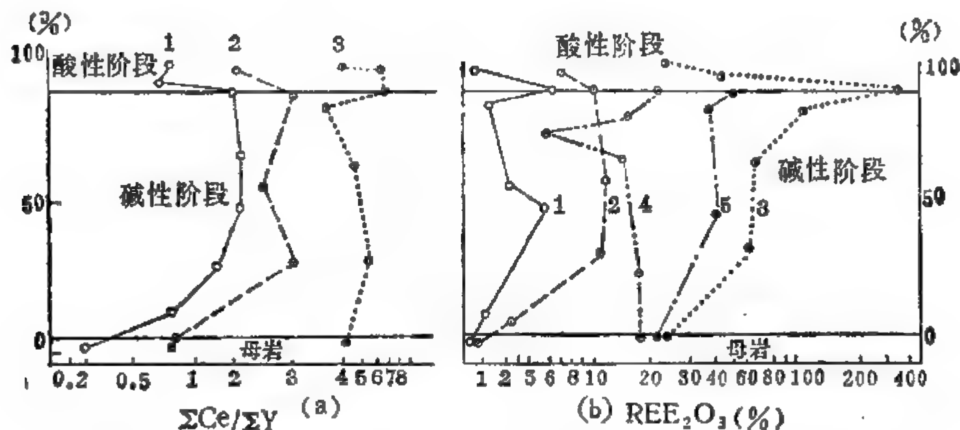


图 3-41 风化壳剖面中 REE 成分 (a) 和含量 (b) 的变化(据文启忠，1979)
1——角闪石；2——辉石；3——流霞正长岩；4——花岗岩；
5——拉长岩纵坐标为风化壳样品的相对位置

中稀土元素的成分和含量变化如图 3-41。

从图中可以看出岩浆岩风化剖面中 REE 的分布和分异的阶段性特征。

1）风化壳中 REE 在早期碱性阶段主要是轻镧、La-Nd 的富集及 Y 的排出，并有较少量重镧元素 Er-Lu 的带出，沿风化剖面 Y 的淋失明显增加(与重镧元素相比)。

2）在风化壳的酸性阶段，稀土元素的迁移有相反的情况，即 La 的大量带出，而中镧(Sm-Ho) 和重镧元素及 Y 在风化壳中富集。

3）强碱性介质条件下，最初风化作用表现为 Ce 的选择性迁移，Ce 或者与重镧一起

带出，或者与它们分开，形成明显的分带富集。

4）在风化壳中由于碱性阶段占优势，主要是轻镧元素的富集（如在分馏过程中的分析资料表明，REE 的吸附量在风化壳的碱性阶段比酸性阶段大大增加。在稀土的组成方面，碱性阶段以轻镧元素为主，而酸性阶段主要是中镧元素，但常常是 Ce 的含量较高）。

即在风化壳形成过程中，排泄水首先含 Y 和重镧，尔后以 La 为主。风化残余物转变为粘土时，以中及轻镧的聚集为特征，风化作用过程中 REE 的再分配的一般情况是碎屑物质相对富含轻稀土元素，并以吸附状态存在，而河水溶解主要为重镧元素和 Y。

某些富含 REE 的碱性岩风化壳中常可产生 REE 元素的富集。当富含 REE 的碱性岩风化之初，由于碱及碱土元素的带出，风化产物中 Ti、Nb、Zr 和 REE 元素便大大富集。同时当碱性岩风化时，在弱碱性介质中，由于氧化作用，Ce 可能与 La 和 Nd 分离开来，并由原生的 REE 矿物(氟碳铈矿)形成铈石 (CeO_2)。当原生岩石中含有大量硫化物(黄铁矿、磁黄铁矿)时，这些作用将不会发生。由于碱性岩风化壳中，铈、镧和钕的迁移能力不同，因此铈与钕的比值和镧与钕的比值就成为说明风化作用发生条件的特别好的标志。

碱性岩风化壳首先富集的是铈族元素。这些元素特别高的富集见于富含表生氟碳铈矿的碳酸盐化的超基性-碱性岩(霓霞岩型的)的古风化壳中，在这种风化壳的个别地段和带中，REE 的总含量有时超过 10%，其中镧、铈、钕的储量巨大，极有远景。

花岗岩风化壳中有时也可产生 REE 的富集。江西某地富重稀土的风化壳型矿床的形成就是一例。矿床是由具 ΣY 矿化的白云母花岗岩经风化作用而形成的。花岗岩中稀土元素主要分布在氟碳钇钙矿中，造岩矿物长石等也含有少量稀土元素。

据中国科学院贵阳地球化学研究所的资料，风化壳中稀土元素主要呈离子吸附状态。花岗岩及风化壳中稀土元素的含量及配分见表 3-82。从表中可以看出：风化壳中稀土元素的含量较原岩有所增加，并且在风化壳的不同部位稀土的含量及配分也与原岩有所不同。这些都与稀土元素在风化过程中的特性有密切关系。

在炎热潮湿、氧气充足、植物繁茂及有机质来源丰富的条件下，花岗岩极易风化，氟碳钇钙矿也易分解，稀土元素可由矿物中解脱出来，解脱出来的稀土元素在酸性条件下，可能呈含水的有机酸盐类形式进行运移，在弱酸性条件下花岗岩风化的产物主要是高岭土等矿物。地表酸性条件下，3 价的稀土元素的离子不易被粘土矿物吸附，它们可以随着径流向下迁移，但铈的行为与其它稀土元素有所差异。在风化壳的最上部，由于氧气充足，Ce^{3+} 易氧化成 Ce^{4+}，在酸性条件下 Ce^{4+} 易水解，而在原地保存下来，不随其它稀土元素向下运移。因而造成风化壳的最上部稀土总量的降低，和稀土配分的变化，即 Ce 的含量相对增高（表 3-84），它可以大于 La 和 Nd 之和。在原生白云母花岗岩中，Ce 一般都小于 La 和 Nd 之和，风化壳最上部的 Ce/La 及 Ce/Nd 比值也较原生花岗岩为大。

在含稀土的弱酸性溶液向下渗透过程中，由于酸度变小，其 pH 值逐渐升高，表层的一部分粘土将对稀土元素的离子发生吸附作用(因在酸性介质中，随着 pH 值的升高，粘土吸附稀土的能力增强)，造成了稀土元素在风化壳的中上部富集，其 REE_2O_3 可达 0.1—0.2% 左右，同时由于渗透下来的含稀土溶液是贫铈的，因此在稀土配分的特点上不仅可造成 $Ce < La + Nd$ 的情况，而且可以造成 $La > Ce$, $Nd > Ce$ 的特殊情况，这种 $La/Ce > 1$，$Nd/Ce > 1$ 的特殊部位，一般就是风化壳中稀土最富集的部位。

由于富矿部位是贫铈的，因此其钇族稀土元素相对来说比原生花岗岩和风化壳其它

表 3-84 含矿白云母花岗岩风化壳的各部位稀土配分（ΣREF = 100）

样品号	产地，样品名称	REE_2O_3 重量(%)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	DY	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
R-9	黄沙岗白云母花岗岩风化壳最上部	0.038	3.89	76.78	1.10	5.13	3.12	0.41	4.49	1.10	6.14	1.46	4.67	0.76	4.20	0.62	36.13
R-679-1	同 上	0.05	4.51	14.02	1.15	6.16	3.59	0.44	5.24	1.07	6.26	1.54	5.62	0.88	5.20	0.67	43.05
R-679-地 2	黄沙岗白云母花岗岩风化壳中上部	0.17	3.40	2.48	1.14	6.26	3.86	—	6.52	0.98	7.32	1.73	4.70	1.07	4.88	0.82	54.84
R-679-2	同 上	0.17	3.39	3.26	1.23	5.96	4.29	0.32	6.79	1.06	7.47	1.74	6.19	0.98	5.57	0.66	51.09
R-679-地 3	黄沙岗白云母花岗岩风化壳下部	0.06	3.01	5.10	0.93	5.97	4.06	0.39	6.44	0.89	8.13	1.71	4.54	0.89	4.56	0.57	52.75
R-679-3	同 上	0.06	3.73	6.97	0.94	6.12	4.03	0.44	6.50	1.39	9.37	1.96	6.57	0.87	5.16	0.44	45.11
R-679-4	黄沙岗白云母花岗岩半风化壳	0.05	4.91	8.31	1.55	6.98	4.54	0.33	7.07	1.18	7.97	1.53	5.48	0.76	5.62	0.44	43.33
龙 4	黄沙岗白云母花岗岩	0.037	4.39	10.66	1.58	6.67	4.80	0.45	6.74	1.45	8.44	1.84	5.54	0.74	4.25	0.62	41.83
龙 3	同 上	0.038	3.20	7.61	1.24	5.11	3.75	0.36	5.80	1.29	7.42	1.67	5.40	0.95	4.94	0.83	50.43

部位略有增高。

矿区的高岭石等粘土矿物的电渗析实验结果表明了稀土元素主要以阳离子的形式存在，没有可溶性的中性分子和络阴离子，同时在酸性条件下的电渗量比中性条件下的电渗量高，也表明了稀土元素主要以阳离子形式运移，且在酸性介质中活动性增大。因在酸性条件下形成，此环境中 ΣY 淋滤较 ΣCe 为少，故产生了风化壳中重稀土的富集。

土壤(苏联)中 REE 元素平均浓度为 150ppm，基性岩土壤的 B 层中含 REE 最少，只有 6.2ppm，而苔原土壤中却为 270ppm，土壤中 REE 主要集中在含 REE 的矿物之中(如残留的独居石、褐帘石等)，但也有部分呈活动状态存在。

REE 矿床风化而成的土壤中，一般明显地富含 REE，并且可以保持着原矿床 REE 组成的特点(如与碱性花岗岩有关的独居石、氟碳铈矿矿床上的土壤，即富含 Ce 的成分)。

REE 在海水中停留的时间，据 E. 戈尔伯格 (goldberg) 计算分别为： La——4.4×10^2 年，Ce-8.1×10^1 年，Pr——3.2×10^2 年，Nd——2.7×10^2 年，Sm——1.8×10^2 年，Eu——3.0×10^2 年，Gd——2.6×10^2 年，DY——4.6×10^2 年，Ho——5.3×10^2 年，Er——6.9×10^2 年，Tm——1.8×10^3 年，Yb——5.3×10^2 年，Lu——4.5×10^2 年，Y——7.5×10^3 年。巴拉斯诺夫假设陆源物质为海洋中 REE 的主要来源。

海水中 REE 分布的一个重要特点是 Ce < La，在模式上，Ce 呈负异常，区别于许多其它地球物质。此外海水中 REE 的分布模式与地壳不同之处是它相对富含重 REE，这可用重稀土有较高的溶解度，较低的被吸附能力以及轻、重稀土在海水中停留时间的不同来解释。

俄罗斯陆台的沉积物中 REE 的含量为：粘土中为 200ppm，砂岩中为 100ppm，碳酸盐中为 25ppm。沉积岩中 REE 的绝对含量高于球粒陨石，但较其相对富轻稀土 (La-Sm)。

各种生物沉积岩中都可有较多的 REE 元素，特别是黑色的油页岩 (2×10^2ppm)，磷块岩 [$(1—15) \times 10^2$ppm]，煤灰 ($(3—12) \times 10^2$ppm)，地沥青及石油灰 [$(20—400) \times 10^2$ppm]。某些生物的骨化石和磷块岩中 REE 的含量往往达 1% 或更多，磷块岩中主要是钐、铕、钆、铽和镝，在许多情况下还有铀，REE 主要是置换磷灰石的 Ca，有时磷块岩中还发现有微粒的水磷铈矿。

一些耐风化的稀土矿物(如独居石等)可被搬运至较远的地区，经分选、沉积成各种滨海及冲积砂矿床，这是长期以来 REE 元素的主要工业来源。

海洋沉积物中 REE 的配分往往还具有区域性差异，与沉积物来源区的不同及蚀源区的气候条件有关。海洋锰结核中具有 Ce 的正异常。

沉积岩中稀土的含量与配分与地质时间有一定的依赖关系，W. B. 南斯等系统研究了澳大利亚从太古代到三叠纪的沉积岩(页岩、杂砂岩)中 REE 的组成及其演化特征(表 3-85)。从表中可以看出，从老到新的沉积层中稀土的含量及配分呈现规律性的变化：1) 太古代岩石富 Eu；2) 从元古代—三叠纪，其 REE 组成的模式惊人地相似，它们表现为 Eu 亏损，且为一常数 ($\delta Eu = 0.67 \pm 0.005$)；3) 年轻的沉积物中 REE 的总量较前寒武纪岩石中的为高，年轻沉积物的另一个特点是轻 REE 富集，ΣCe/ΣY 恒定(为 3.7 ± 1.8)，稍高于前寒武纪的沉积岩。上述规律说明地壳生长均一化过程及其演化至少在 15 亿年前，即从中元古代就开始，REE 组成的这一特征支持了地壳生长及演化的二阶段模式。通过上地壳和整个地壳的对比，上地壳贫 Eu，富轻 REE、重稀土的分馏作用的不明显以

表 3-85 澳大利亚沉积岩中 REE 的含量和配分

（朗斯）

特征值 \ 样品	戈尔德菲尔兹		澳大利亚					
	太古代		中元古代	上元古代	古生代	古生代(2.5—4.4亿年)	古生代及中生代(2—2.5亿年)	平均
	1	2	(15亿年)	(8.5亿年)	(4.4亿年)			
ΣREE	63—132	64—173	131—193	116—209	168—238	27—294	105—296	171±41
δEu	1.10—1.52	0.37—1.22	0.57—0.70	0.63—0.70	0.64—0.77	0.63—0.79	0.14—0.78	0.67±0.05
$\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y^*}$	5.4—6.7	11—27	9.0—13	0.9—10	7.1—16	6.2—13	7.0—9.4	9.7± 1.8

* 未包括号。

及稀土丰度较高 （约占整个地壳的 3 倍）， 这种特征也为地壳本身的演化提供了一些证据，即地壳发生过局部重熔，下地壳富 Eu，贫 REE（往往是贫轻 REE)。

另外，对地壳早期沉积物中 REE 组成的研究，可以对地球早期氧化阶段的划分提供依据。在这方面有贡献的是 B.J. 弗赖尔(1977)，他研究了前寒武纪含 Fe 建造中 REE 的组成，认为化学沉积物中 REE 的组成特点可能为沉积环境中 REE 的行为提供最好的证据。由于早元古代（19—23 亿年）的化学沉积具有正常到微富集或微亏损的 Eu 含量，晚元古代和显生宇的富Fe沉积物有明显的亏损，而太古代沉积物明显地富 Eu，因此认为 Eu 的变化，即 $Eu^{2+} \longrightarrow Eu^{3+}$（全部变成 Eu^{3+}）发生在 800—1900 百万年之间，推测这相当于游离氧进入大气圈的时期。

Ce 也有类似的情况，Ce 的丰度在太古代是正常的，而在元古代则显异常，这说明早元古代由于 Ce 氧化成 Ce^{4+}，而与其它稀土元素发生分离，同时 Eu 至少有部分呈 Eu^{2+} 状态活动。

由上述 Eu、Ce 在前寒武纪铁建造中的行为指示出 8—19 亿年期间，大气圈成分发生了显著变化，游离氧开始进入大气圈。

（一）稀土的生物地球化学

生长在不同土壤中的植物所含的稀土不同（例如在花岗岩及片麻岩风化形成的土壤上生长的北美胡桃叶比生长在某些页岩和砂岩土壤中的同类植物叶含 REE 量要高，植物灰中 REE 的含量比土壤中总是要低些）。植物中有 REE 的存在，说明 REE 在土壤中仍保持一定的活动性。

现代动物骨灰中 REE 的含量极低，小于或稍大于 1ppm，与球粒陨石相比，它们相对富轻稀土。

现代鱼骨中含 REE 不超过 100ppm，而古代鱼类残留体中含 REE 可达 9500ppm。当鱼类生存时这样高浓度的 REE 堆积到鱼骨中是不太可能的，这可能是沉积过程中发生了稀土的堆积，REE 在鱼骨中的存在形式不清，可能是类质同象形式存在（如 $REE^{3+} + Na^{+} \longrightarrow 2Ca^{2+}$），鱼骨中 Na^{1+} 的含量高，就可证明这一方式是可能的。如果鱼骨中 REE 的含量很高时，不能不考虑有 REE 的独立矿物存在。

四、变质作用中稀土元素的地球化学

一些变质岩中 REE 的含量与非变质的相似，说明变质过程中它可保持一定的稳定性，但这方面的资料目前尚不多。

世界上 6 个榴辉岩的研究表明，稀土的总浓度为 25—1200ppm，它们的大部分 REE 的分布模式为 $\Sigma Ce/\Sigma Y \approx 1$，轻、重稀土没有发生显著的分馏，这可与富 Ca 的 Ap 无球粒陨石及海洋拉斑玄武岩相比拟。

正因为 REE 在低温变质过程中活动性较差，之所以常用其识别变质岩的母岩。

细碧岩的成因争论很大，A. C. 赫尔曼（1970）对西德海西地槽细碧岩的主要及微量元素的研究表明，大洋细碧岩与未经变质的大洋拉斑玄武岩之间 REE 元素的分布相似，而大陆细碧岩与大陆拉玄武岩相似（图 3-42，3-43），说明细碧岩是由相应的玄武岩经变质作用而形成，并非是特殊富含挥发分的岩浆形成。

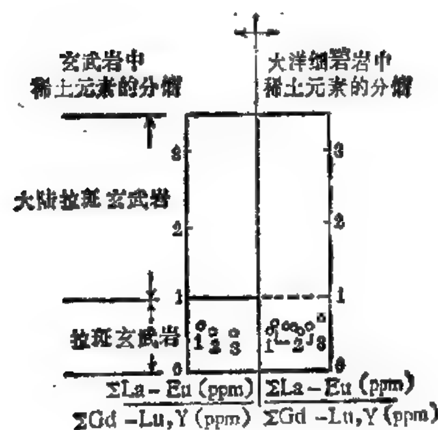


图 3-42 大洋和大陆拉斑玄武岩之间 $\frac{\Sigma La-Eu}{\Sigma Gd-Lu、Y}$（ppm）值的差异以及大洋细碧岩与拉斑玄武岩稀土分布型式的相似性（据海尔曼）

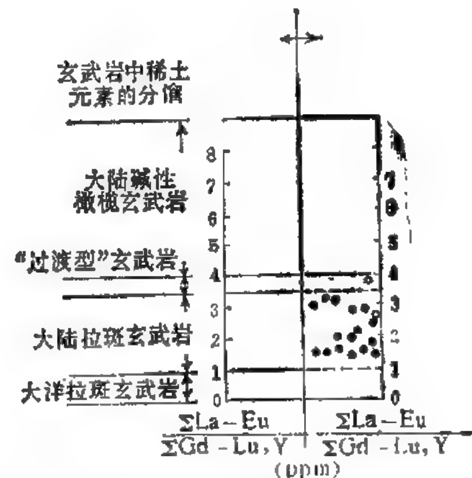


图 3-43 西德海西地槽中 REE 的相对分馏，所示意的分馏情况相当于未变质（大陆）拉斑玄武岩中 REE 的分馏（据海尔曼）

同理，也可用角闪岩中 REE 的含量及分布模式来解决角闪岩的原岩问题。Ю. A. 巴拉绍夫等（1978）对各种成因的角闪岩作了 REE 的分析，综合文献资料，将角闪岩与地槽沉积物和基性岩作了对比，结论为：全部前寒武纪的角闪岩位于基性岩（玄武岩和辉长岩）的 REE 成分区内，绝大多数角闪岩（包括副角闪岩）都落在大陆造山区、岛弧和大洋的拉斑玄武岩的 REE 成分区内，只有少数以 REE 的总量最高及 La/Yb 比值最大的浅变质造山期后及造山晚期基性岩浆作用阶段的产物（亚碱性及碱性玄武岩）是例外。因此，绝大部分前寒武纪角闪岩是由地槽区所特有的拉斑玄武岩浆作用产物形成的。同时，副角闪岩的真正原岩是拉斑玄武岩及其相当的侵入岩粉碎而形成的杂砂岩。

第四章 放射性元素

第一节 铀

铀是在1789年发现的，它的原子序数为92，属第七周期第三副族，是锕系第四位元素。目前来看，铀是自然界中天然存在的最重元素，它后面的超铀元素多是利用人工核转变的方法获得的。

铀是天然放射性元素，共有三个天然同位素 U^{238}、U^{235} 和 U^{234}，它的同位素组成、半衰期及其最终产物如表4-1所列。U^{238} 的中间衰变子体有 U^{234} 和 Ra、Rn 等。

表4-1 铀同位素的相对丰度、半衰期及其最终产物

铀同位素	相对丰度(%)	半衰期(年)	最终产物
U^{238}	99.2739	4.51×10^{9}	Pb^{206}
U^{235}	0.7205	7.13×10^{8}	Pb^{207}
U^{234}	0.0056	2.475×10^{5}	

一、铀的主要地球化学特性

锕系元素原子的电子充填方式和镧族元素相似（表4-2），为内层充填。因锕系元素内增加的电子主要充填 $5f$ 层，故称 $5f$ 型元素。

表4-2 锕系与镧系元素的原子结构对比

镧系				锕系			
序数	符号	名称	外层电子排布	序数	符号	名称	外层电子排布
57	La	镧	$4f^0$ $5s^2$ $5p^6$ $5d^1$ $6s^2$	89	Ac	锕	$6s^2$ $6p^6$ $6d^1$ $7s^2$
58	Ce	铈	$4f^2$ $5d^0$	90	Th	钍	$6d^2$
59	Pr	镨	$4f^3$	91	Pa	镤	$5f^2$ $6d^1$
60	Nd	钕	$4f^4$	92	U	铀	$5f^3$ $6d^1$
61	Pm	钷	$4f^5$	93	Np	镎	$5f^4$ $6d^1$
62	Sm	钐	$4f^6$	94	Pu	钚	$5f^6$
63	Eu	铕	$4f^7$ $5d^1$	95	Am	镅	$5f^7$
64	Gd	钆	$4f^7$ $5d^0$	96	Cm	锔	$5f^7$ $6d^1$
65	Tb	铽	$4f^9$	97	Bk	锫	$5f^9$
66	Dy	镝	$4f^{10}$	98	Cf	锎	$5f^{10}$
67	Ho	钬	$4f^{11}$	99	Es	锿	$5f^{11}$
68	Er	铒	$4f^{12}$	100	Fm	镄	$5f^{12}$
69	Tm	铥	$4f^{13}$	101	Md	钔	$5f^{13}$
70	Yb	镱	$4f^{14}$	102	No	锘	$5f^{14}$
71	Lu	镥	$4f^{14}$ ↓ ↓ $5d^1$ ↓	103	Lw	铹	$5f^{14}$ ↓ ↓ $6d^1$ ↓

铀的原子结构中价电子分布于 $5f$、$6d$、$7s$ 上，它的天然矿物中仅有 4+ 价、6+ 价化合物。铀的化学性质很活泼，在自然条件下，铀的氧化物分布很广，而铀的自然金属和硫化物却无所见，这是因为 U^{4+} 及 U^{6+} 两者均为隋性气体型离子，属典型的亲氧元素。

铀的主要地球化学参数如表 4-3。

表 4-3 铀的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
U	92	238.03	12.5	19.05	1132.3	3818	$5f^3 6d^1 7s^2$	1.4(+4) 1.9(+6)	2.7
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK值
4+，6+	1.385	1.42	0.80 (+6) 0.97 (+4)	6.08	$UO_2^{2+} + 4H^{1+} \rightarrow U^{4+}$，0.334			5.0(+4) 6.19(+6)	7.0(+4)

自然界中 U^{6+} 与 U^{4+} 相互转化是铀的地球化学主要特点。U^{6+} 在自然界通常不呈简单阳离子，而以特殊的络阳离子 $(UO_2)^{2+}$ 形式出现。$(UO_2)^{2+}$ 称为铀酰，$O^{2-}—U^{6+}—O^{2-}$ 在结构上呈哑铃状(图 4-1)。由于它的离子半径在 3.02—3.42 Å 范围内，成为硕大无朋的络阳离子，因此不能与任何阳离子类质同象替代。但这种哑铃状离子易于嵌入链状或层状矿物面网中，易为粘土矿物所吸附。

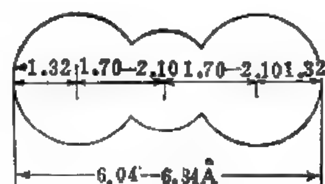


图 4-1 $(UO_2)^{2+}$ 铀酰络离子

由于 U^{4+} 与 U^{6+}(呈 $[UO_2]^{2+}$) 离子半径的巨大差别，二者晶体化学性质也各不相同。U^{4+} 广泛地与 Th^{4+}、Zr^{4+}、REE^{3+}、Ca^{2+} 类质同象置换，而$(UO_2)^{2+}$ 没有任何离子可以与它替换，因此可形成较纯的铀酰次生矿物。

铀与其它元素类质同象的关系如图 4-2。

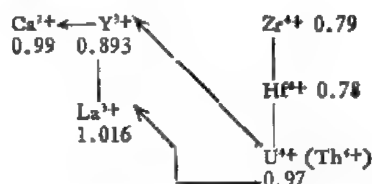


图 4-2 铀的类质同象星(据费尔斯曼，1959)

U^{4+} 与 Th^{4+} 等价类质同象十分普遍(如 UO_2-$(U、Th)O_2$-ThO_2 系列)，但仅出现在高温和还原条件下。在低温氧化条件下 U^{4+} 则变为 U^{6+}，与 Th^{4+} 分离。
（晶质铀矿　铀钍矿　方钍石）

U^{4+} 与 Zr^{4+}、Hf^{4+} 也经常置换。锆石经常出现富 U、Th 的变种[如曲晶石、水锆石、铪钍锆石 (Zr、U、Hf、Th) $SiO_4 \cdot nH_2O$ 等]。

U^{4+}、Th^{4+} 也常与 REE^{3+}、Ca^{2+} 进行异价类质同象置换。含 Ca 及 REE 的钛钽铌酸盐中均有U的存在。[如褐钇铌矿 (Y, Er, Ce, U) (Nb, Ta, Ti)O_4 中有：



$$Ti^{4+} + U^{4+} \longrightarrow Nb^{5+} + Y^{3+},$$

烧绿石　$(Na, Ca, U, \cdots)_2(Ti, Nb, \cdots)_2O_6(F, OH)$

和磷钇矿　YPO_4中有：$Ca^{2+} + U^{4+} \longrightarrow 2Y^{3+}$]。

近来，人们比较注意铀在自然界存在的形式及活性铀的问题。普查中往往发现大量铀的异常而见不到铀矿物，这是由于铀在自然界存在形式多种多样的缘故。其主要存在形式如下：

1）形成铀的独立矿物。矿物中铀的含量高，通常高于40—45%，含量也比较稳定，它在矿物中占据晶格的主要位置。

2）类质同象存在于其它矿物晶格构造中，[如钛钽铌酸盐类矿物以及磷酸盐（磷灰石、磷钇矿、独居石）类矿物中]常有U的存在。

3）呈吸附状态。带电胶粒及矿物微晶的表面作用而吸附铀(如氧化带中玻璃蛋白石可吸附铀，铁的氢氧化物有时吸附的铀可达1%)。

4）替换阳离子形式。在某些层状，链状结构的矿物或有机分子中$(UO_2)^{2+}$易进入面网中。

5）铀呈溶解状态存在于矿物包裹体中或存在于粒间或晶体裂隙的水溶液中。

研究铀的存在形式对于沉积矿床有着特别的意义，因为一般情况下见不到铀的工业矿物。根据铀从岩石中淋滤提取的难易程度又可分为活性铀及非活性铀。易于提取的铀有如下几种：

1）被吸附的铀。

2）易溶的铀矿物。U^{6+}多的矿物易溶于弱酸。

3）变生矿物中的铀。由于矿物结晶构造被破坏，因此以类质同像存在其中的铀就易被酸提出。

4）溶解在液体包裹体和颗粒之间液体中的铀。

由于铀的化学活动性强，具铀异常的地质体中有时活性铀可占很大比重。往往用弱酸可以很容易地从岩石中提出96%的铀。用5%的弱酸——碳酸铵可以提出30—90%的铀。因此，研究铀的存在形式对评价铀异常的工业价值和选择化探样品的分析提取、浓缩方法有很大的实际意义。

目前已知的铀矿物和含铀矿物在160种以上，主要是铀的氧化物、含氧盐以及少量氢氧化物和有机化合物。按矿物中铀的化合价可分为三类(表4-4)：

1）基本上由4价铀组成的矿物。主要产于岩浆和伟晶阶段(如钛铀矿)。

2）即有4价又含有六价的铀矿物。主要见于热液及沉积矿床，部分见于变质矿床(如晶质铀矿和沥青铀矿)。

3）六价铀形成的矿物，系外生矿物(如许多铀的氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐，砷酸盐、磷酸盐、钒酸盐及硅酸盐等)。

铀的宇宙丰度据卡梅伦(1967)的资料为0.0234($Si=10^6$)。H. 修斯和H. 尤里(1956)提出的丰度值为0.01 ($Si = 10^6$)。

月球不同类型岩石中铀的含量如表4-5。

陨石中放射性元素的浓度特别低，铁陨石中铀的丰度据较新的测定数据仅为0.n ppb。石陨石中铀的丰度比铁陨石高。球粒陨石中铀的金属量为0.01—0.02 ppm，大约比铁陨石高两个数量级。无球粒陨石比球粒陨石含铀稍多一些。

表 4-4　最常见的铀矿物及含铀矿物

类　别	亚　类	矿物名称	分　子　式
铀的氧化物		晶质铀矿 沥青铀矿 铀钍矿 方钍石	$K(U,Th)O_2 \cdot LUO_3 \cdot mPbO$ $KUO_2 \cdot LUO_3 \cdot mPbO$ $(U, Th)O_2$ $(Th, U)O_2$
铀的氢氧化物		水斑铀矿 深黄铀矿 柱铀矿 板铅铀矿	$UO_3 \cdot 5UO_3 \cdot 10.56H_2O$ $7UO_3 \cdot H_2O$ $2UO_2 \cdot 5H_2O$ $3Pb \cdot 8UO_3 \cdot 4H_2O$
铀的含氧盐	铀的复杂 Ti-Ta-Nb 酸盐	钛铀矿 褐钇铌矿 烧绿石-细晶石	$(U, Ca, Fe, Y, Th)_3Ti_5O_{16}$ $(Y, Er, Ce, U)(Nb, Ta, Ti)O_4$ $(Na, Ca, U, \cdots)_2(Nb, Ta, Ti)_2O_6(F, OH)$
	硅酸盐	铀石 钍石 硅钙铀矿	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ $(Th, U) SiO_4$ $CaO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$
	硫酸盐	水铀矾	$(UO_2)_2(SO_4)(OH)_2 \cdot 3 \sim 5H_2O$
	碳酸盐	纤碳铀矿	$(UO_2)CO_3$
	铀的磷酸盐 砷酸盐	钙铀云母 铜铀云母 翠砷铜铀矿	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8 \sim 10H_2O$
	铀的钒酸盐	钾钒铀矿 钒钙铀矿	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1 \sim 3H_2O$ $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 7 \sim 11H_2O$
铀的有机化合物		\钍铀碳氢矿	

表 4-5　月球不同类型岩石中铀的含量（ppm）

（据维诺格拉多夫，1975）

岩石名称	月海玄武岩				高地玄武岩			克里普玄武岩			地球拉斑玄武岩
样品	A-11	A-12	A-15	A-17	A-14	A-16	A-17	A-14	A-15	A-16	
U 含量	0.55	0.64	0.15	0.14	0.58	1.18	0.5	3.2	3.4	2.1	0.1

玻璃陨石中铀的丰度据亚当斯(1956)的平均数值为 1—2ppm。玻璃陨石也许具有宇宙成因的可能，然而，它的放射性元素的浓度比陨石至少大两个数量级，与地壳的浓度十分相似。当然这种类似并不就证明它们是陆地成因的，不过它至少是这种可能性的一个有力标志。

铀在地球各层圈中的分布清楚地表明地球中的 U、Th 是向外迁移的，集中在地球的最表层（表 4-6）。花岗岩圈中的铀含量为玄武岩圈中的 4 倍，约为地幔的 30 倍，是铁镍核心的 133 倍。

铀在地壳中分布很广，据费尔斯曼，维诺格拉多夫（1962）的平均含量为 4ppm，其克拉克值大体上和 W、Mo、As、Be 相似，而高于 Sb、Bi、Ag 的十数倍，Hg 的 50 倍，Pt、Au 的 500 余倍。在元素克拉克值分布曲线图上，铀占第九个高峰位置。虽然铀的克

表 4-6 地球内部 U、Th 含量及 Th/U 比值

	U(ppm)	Th (ppm)	Th/U
花岗岩圈	4	13.5	3.4
玄武岩圈	1	4	4.0
橄榄岩圈	0.014	0.056	4.0
中 间 层	0.012	0.048	4.0
中 心 核	0.003	0.013	4.3

拉克值较高，但比起同样或较低克拉克值的某些其它金属元素来，铀矿床是较少的，大部分的铀呈分散状态存在。

二、内生作用中铀的地球化学

铀在各种岩浆岩中的含量以酸性岩最高，约为基性岩的 7 倍，超基性岩的 1166 倍(表 4-7，图 4-3)。

表 4-7 各种岩浆岩中铀的含量 (ppm)
(据维诺格拉多夫，1962)

酸 性 岩	中 性 岩	基 性 岩	超基性岩
3.5	1.8	0.5	0.003

大体上岩浆岩中铀的含量随 Na、K、Si 的含量增高而增高。花岗岩富铀，硷性岩则相对富 Th。岩浆岩分异愈完全，时代愈年青，愈浅成，其含铀量也愈高，火山岩中铀的含量较相当成分的侵入岩略高。岩浆结晶快、分异差时铀则均匀分散到整个岩体中去。结晶慢、分异作用进行完全时，铀可以局部集中，到岩浆晚期和岩浆期后形成矿床。

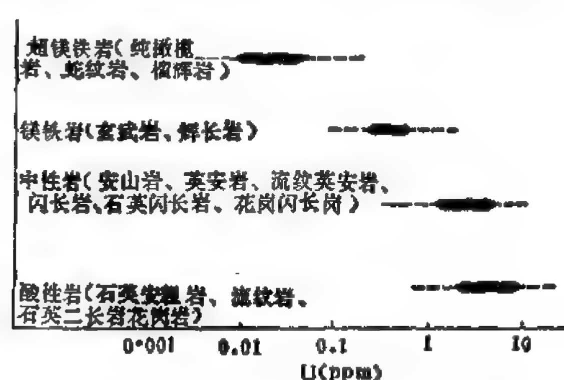


图 4-3 各类火成岩中铀的分布(据彼得曼，1963)

早期岩浆作用阶段，由于铀的浓度低，离子半径较大，很难进入硅酸盐矿物中去，因此超基性岩和基性岩中一般含铀极低，无铀矿物出现。随着分异作用进行，U、Th 的浓度逐渐升高。酸性岩中，铀因铁、镁沉淀剂作用形成钛铀矿、钍铀矿、晶质铀矿等显微包裹体分散在多种深色铁镁造岩矿物(如黑云母、角闪石)中。而大部分铀则呈类质同象混入物形式进入到副矿物(如锆石、榍石、褐帘石、独居石、烧绿石)中去。分散在造岩矿物中的铀约占 10%，分散在副矿物中的约占 60%，还有 30% 以上的铀可呈活性铀分散吸附在各种矿物颗粒的表面，溶于毛细水或薄膜水中。活性铀易于转移，对化探异常的评价有实际影响。

在岩体中铀多集中于边缘相、接触带及捕虏体附近，中心相则有所降低。分异好的粗粒部分含铀量低，而分异差的细粒部分含铀量高而均匀。 在各种主要造岩矿物及副矿物中，铀的含量大体如表 4-8。

表 4-8 各种造岩矿物及副矿物中铀含量(ppm)

矿物	铀含量
石英、长石	1-2
黑云母、角闪石、磁铁矿、石榴石	3-10
磷灰石、榍石	$n\cdot10$
褐帘石、烧绿石、独居石、钍石、磷钇矿、锆石	$n\cdot100-n\cdot1000$

铀矿化和侵入体的关系是复杂的，与成矿有关的侵入体中铀的含量有的高于克拉克值 n 倍，有的却低于克拉克值。一般认为：1）侵入体放射性高，表明放射性元素分散，不利于后期的富集。2）岩浆阶段含 Zr、Ti、Th、REE 副矿物发育往往限制了铀的热液矿床形成，因在早期阶段这些副矿物就捕获了铀。3）含铀侵入体中没有 Nb、Ta Ti、REE 的矿物，而低温元素 Pb、Zn、Mo、As 的含量很高是良好含铀侵入体的标志。

伟晶作用阶段铀可产生初步富集，这是因为岩浆阶段铀以类质同象方式进入其它造岩矿物晶格的范围较窄，所以铀在岩浆中残留富集，与 F、Cl、B等元素形成挥发性化合物迁移的缘故。

伟晶期与U典型共生的元素有 Y、REE、Nb、Ta、Zr、Hf以及 F、B 等。它们与铀类质同象十分广泛，形成的铀矿物及含铀矿物种类很多。主要有铀的氧化物晶质铀矿-方钍石系列和复杂氧化物 Ti-Ta-Nb 酸盐类烧绿石-细晶石系列、褐钇铌矿-黄钇钽矿系列、黑稀金矿-复稀金矿系列以及易解石-钇易解石系列矿物。此外还有含 Zr、REE、Ca 矿物(如锆石及其变种独居石、磷钇矿、磷灰石和褐帘石等)。

随着伟晶作用演化发展，U在 Ca-Na 阶段及钠交代阶段可以产生富集。在 Ca-Na 阶段，铀一方面与 Ca 类质同象进入很多矿物(如磷灰石、褐帘石、榍石中去，另一方面又可形成很多含铀的独立矿物，其种类因当时气液中 P、Y、Ti、Nb、Ta 等元素相对浓度而异。当 $[PO_4]^{3-}$ 浓度高时，除形成磷灰石外，剩余的 $[PO_4]^{3-}$ 则可与 REE 形成磷钇矿、独居石之类矿物，U可进入晶格替代 REE。(如 PO_4 不高而富 REE 时，U通常加入复杂的钛钽铌酸盐矿物晶格中，$U^{4+}+Ti^{4+}\longrightarrow Y^{3+}+(Nb、Ta)^{5+}$)。而 REE 浓度不高时，Nb、Ta 和U不能结合成复杂化合物，而分别形成自己的独立矿物，晶质铀矿可与铌钽铁矿共生。在 Ti 浓度高时，则可形成钛铀矿和铁钛铀矿。

在 Na-Li 交代阶段，$Na[(Nb、Ta)F_6]$ 含矿流体交代钾长石、斜长石及暗色矿物，并形成含铀烧绿石-细晶石矿物。当 REE、Nb、Ta 浓度低时可出现晶质铀矿。

铀矿物常分布于伟晶岩分异明显的部分以及伟晶岩上部交代作用发育的地段。一般伟晶岩对铀的富集成矿意义较小，因为含铀矿物在伟晶岩中成巢状不均匀分布，所以工业意义不大。除非受到 Ca 质围岩剧烈的同化混染交代，并有大量挥发份(特别是 F)作用时，U经迁移重新再分配而成细粒矿物均匀分布，品位增高，其工业价值也相应提高。

热液作用中铀可以高度富集。高温热液时和伟晶作用类似，U可形成挥发性化合物而不利于富集。铀主要富集在中低温热液阶段。铀在气成高温热液与中低温热液阶段的性状有明显差别。在自变质及气成-高温热液交代作用过程中，铀主要呈 U^{4+} 与 Nb、Ta、Th共生。晶质铀矿以富含 Th 为特征，并伴有复杂 Ti-Ta-Nb 酸盐类矿物。矽卡岩型铀矿床的晶质铀矿与稀土矿物、磁铁矿、Fe、Cu 硫化物共生。中低温热液作用中，铀主要呈 U^{6+} 的铀酰 $(UO_2)^{2+}$ 络离子出现。由于它与 Th、REE、Nb、Ta、Ti 的地球化学性质差别十分显著，因此发生分离，从而与 Fe、Cu、Ag 等亲硫元素及 As、Sb、Bi 等半金属

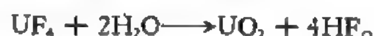
元素共生。铀以沥青铀矿出现，几乎不含 Th 等类质同象混入物。

许多热液铀矿床成因上与花岗岩类有关。空间上，矿床产于花岗岩体内及其外接触带，花岗岩本身含铀高，表现出铀的成矿专属性，但并非所有热液矿床都可以确定其物质来源。有些矿区无侵入体出露，即使铀矿化产于花岗岩及其外接触带中，铀的成矿时期也远较有关侵入体晚，时差可达几千万年到一亿年之久。因此，含矿热液也可以是深循环地下水溶解围岩(包括花岗岩)中的铀，或变质作用过程中释放出来的热水溶解围岩中铀而形成的。

铀的成矿区除了空间上与花岗岩类分布区有关外，还有一些矿床与流纹岩类火山岩及次火山岩有关。特别是那些与火山口、火山颈相有关的低温近地表铀矿床。与热液铀矿化有关的共生矿物有萤石、石英、碳酸盐、绿泥石、赤铁矿、电气石、斧石以及硫化物。近矿围岩蚀变多为红化、萤石化、碳酸盐化、硅化、粘土化、钠长石化、黄铁矿化等。根据矿物共生、围岩蚀变以及成矿作用实验资料，铀在热液中的迁移形式可能有下列几种情况:

1）呈铀酰碳酸络合物形式。铀的可溶硷金属碳酸络合物(如 $Na_6[U^{4+}(CO_3)_5]$、$Na_2\cdot[(UO_2)(CO_3)_2]$、$Na_4[(UO_2)(CO_3)_3]$、$Na_4[(UO_2)\cdot(HCO_3)_6]$，甚至和 SiO_2、CO_3^{2-} 相结合的 $Na_2O[(UO_2)(SiO_2)_4(CO_3)]$等)。这类络合物溶解度很大，在弱硷性、中性甚至弱酸性条件下都稳定。当 CO_3^{2-} 浓度降低或CO_2分压降低时，或者 CO_3^{2-} 与围岩中 Ca、Mg、Fe 作用时络合物分解，形成沥青铀矿。 可以作为这种迁移形式的有力证据是围岩广泛发育钠长石化、碳酸盐化。花岗岩中石英颗粒以及底砾岩中石英砾石可以被方解石交代，这表明成矿作用应在 $pH > 8.5$ 的条件下发生，因为在这种硷性条件下 SiO_2 溶解度增大，而热液中 $CaCO_3$ 的溶解度急速下降。

2）呈卤化物形式迁移，在深部缺氧条件下，铀不能形成 $(UO_2)^{2+}$，而只能是 U^{4+} 形成 UF_4、UCl_4。铀的卤化物易溶解、挥发，有利于迁移。当热液上升到一定高度时，环境氧化程度增高，于是铀的卤化物分解而出现沥青铀矿:



$$UF_4 + 2H_2O \longrightarrow UO_2 + 4HF。$$

因而，自然界热液铀矿脉均有一定下界。因热液继续上升，氧化程度更高时，U^{4+} 变成 $(UO_2)^{2+}$，这时溶解度增大，铀不再沉淀，故热液铀矿脉又有一上界。

3）由于铀以硅酸盐络合物 $nNa_2O\cdot UO_2\cdot mSiO_2$ 形式在硷性溶液中迁移，当 pH 减小或与围岩作用析出石英($Na_2SiO_3 \longrightarrow SiO_2 + Na_2Si_2O_5$)时，$UO_2$ 也随之析出而形成沥青铀矿 ($kUO_2\cdot lUO_3\cdot mPbO$)。因此，铀矿物常与石英密切共生，脉旁围岩也往往表现出强烈硅化。

高温情况下，铀也可呈硼-硅酸络合物形式迁移。在与围岩中 Ca^{2+} 作用时分解，高温晶质铀矿脉旁常有电气石化、斧石化。

4） 4 价铀呈氟碳酸盐形式迁移，在硷性介质中可以形成 $Na_4[UF_2(CO_3)_3]$ 络合物形式迁移:



$$UF_4 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Na_4[UF_2(CO_3)_3] + 2NaF。$$

当 CO_3^{2-} 与围岩中 Ca、Mg 作用而发生碳酸盐化时，F^{2-} 则和 Ca 反应形成萤石，铀成沥青铀矿等，形成铀-萤石建造。

作为铀矿的主要找矿标志之一——红化也是铀成矿作用的一种地球化学特征，因为铀的沉淀经常伴随氧化-还原作用。当 U^{6+} 在热液中以 $(UO_2)^{2+}$ 络离子迁移时，如溶液

中缺硫而富铁时，则铀与赤铁矿化有关。因为在 $pH \geq 7$ 的弱碱性环境下可发生以下反应:



$$(UO_2)^{2+} + 2Fe^{2+} + 3H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + UO_2 + 6H^+。$$

这时形成的微粉末状赤铁矿沿裂隙，解理面等进入长石等矿物中，将岩石染成具有不同的红色色彩。

也有人认为这一结论不符合客观实际，提出红化是伴随岩石水云母化、高岭石化的同时，溶液向碱性转化，致使 Fe^{3+} 与 OH^- 结合形成水针铁矿的结果，或解释为水溶液在 α、β、γ 粒子辐射作用下，会产生极少量 H_2O_2、HO_2 及 OH 等，它们具强氧化能力，从而引起热液及围岩中部分 Fe^{2+} 氧化形成 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$。

由于热液中有硫存在，则有利于黄铁矿生成，而不利于赤铁矿产生，因此低温时沥青铀矿常与胶状黄铁矿共生。

三、表生作用中铀的地球化学

由于铀容易氧化为较易溶解的铀酰离子，因此它在表生作用中非常活泼。这种氧化作用也决定了 Th/U 比值的广泛变化。 相对不溶的钍则聚集在稳定矿物中或被粘土所吸附，而铀则在地表水和地下水作用下再分配。 用盐酸对花岗闪长岩进行人工淋滤试验表明，大部分铀能由天然淋滤作用带出，而钍所受的影响却很小。

风化作用在铀矿床氧化带中最特征的化学反应是:

1）由 U^{4+}、Fe^{2+}、S^{2-} 转化为 U^{6+}、Fe^{3+}、和 S^{6+} 的氧化作用。

2）形成难溶化合物。对于铀来说最有意义的是由 PO_4^{3-}、AsO_4^{3-}、VO_4^{3-} 等阴离子造成的铀酰沉淀。

3）水解作用。

4）由铁的氢氧化物、粘土矿物、蛋白石及其它吸附体造成的铀酰吸附作用。

热液铀矿床氧化带比较发育。由于在这类矿床中，沥青铀矿常与各种硫化物共生，因此，易受化学风化形成 $(UO_2)^{2+}$ 形式转入溶液，在铀矿床周围可形成水晕。这些 $(UO_2)^{2+}$ 离子在一些情况下可以被各种胶体物质(如褐铁矿、蛋白石、粘土矿物)以及有机质吸附而固定下来。在另一些情况下，其它阳离子，主要为 Ca、Mg、Fe、Cu、Pb··· 易和各种络阴离子 $[PO_4]$、$[AsO_4]$、$[CO_3]$、$[VO_4]$、$[MoO_4]$······化合，形成各种次生铀矿物及各种盐晕。这些矿物颜色鲜艳美丽，可作为最好的找矿标志。当次生矿物大量堆积时，也可形成氧化带矿床。

影响铀矿床化学风化的主要因素是:

1）水溶液的酸硷性。它决定了风化矿物共生组合的不同特征。 根据水溶液的性质基本上可以分为二种类型: ① 酸性: $pH < 4$ 的硫酸水类型;和②弱碱性: 重碳酸水类型。

2）氧化还原电位。它基本上决定了氧化带分带的特征。一般以地下水面为界，其上为氧化淋滤带，其下为还原带。

风化作用发展的不同阶段，由于溶液的 pH、Eh 值的变化，产生了矿床氧化带矿物共生组合的水平和垂直分带(表 4-9)。

表 4-9 铀矿床氧化带的垂直分带

氧化带	硅和铁的氢氧化物	含铀玻璃蛋白石及褐铁矿	地表、铁帽	弱碱性	褐黑色
	(铀的碳酸盐 碳酸-硫酸盐)	板菱铀矿、纤铀碳钙石	干旱条件		黄白色
	铀硅酸盐类	硅钙铀矿 β-斜硅钙铀矿	淋滤带		黄白-黄绿色
	铀的磷酸盐	钙铀云母 铜铀云母	淋滤带	弱酸性	黄白-黄绿色
	铀的砷酸盐	钟钙铀云母 翠砷铜铀矿	淋滤带		翠绿色
		铁铀云母 残余铀黑	强烈氧化亚带 地下水面起伏带	酸性	褐黑色
胶结带		再生铀黑 黄铁矿	还原环境,永久潜水面下		
原生带		非晶铀矿、晶质铀矿、黄铁矿等			黑色

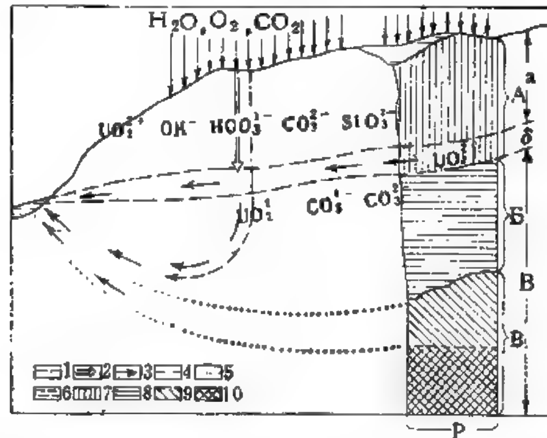


图 4-4 发育有褐铁矿型氧化带的硫化物铀矿床的次生分带图(据格里钦科, 1959)

P——矿体; A——完全氧化带和淋滤带(铁帽); Б——不完全氧化带(和还原带); B——原生矿石带。
水动力带: a——渗透带; б——潜水面变化带; B——地下水饱和带。
图例: 1——潜水面; 2——作用进行的主要方向; 3——作用进行的次要方向; 4——完全氧化; 5——部分氧化; 6——含铀褐铁矿; 7——铀黑; 8——具铀黑的沥青铀矿; 9——沥青铀矿; 10——再生铀黑沉淀

铀-硫化物矿床氧化带(图 4-4)发育过程中,最初溶液 $pH < 4.25$。沥青铀矿、晶质铀矿等逐渐氧化,形成 $(UO_2)(SO_4)$,将原生铀矿中的铀逐渐迁出。当 $pH > 4.25$ 时,它就水解形成 $(UO_2)(OH)_2$:



$$(UO_2)(SO_4) + 2H_2O \longrightarrow (UO_2)(OH_2) + H_2SO_4。$$

$(UO_2)(OH)_2$ 在溶液酸度稍减后易形成胶体沉淀。这种胶体易为 H_2SiO_3 及 $Fe(OH)_3$ 胶体吸附,形成含铀蛋白石及含铀褐铁矿。在水平分带上,含铀铁帽残积在矿体顶部附近,含铀蛋白石在矿体附近。

随着 pH 增大,$(UO_2)(SO_4)$ 可以逐步为其它阴离子交代,生成各种铀酰化合物。化合物的溶解度由大至小的顺序(据叶弗谢耶娃,1962):阴离子——$SO_4 > CO_3 >$

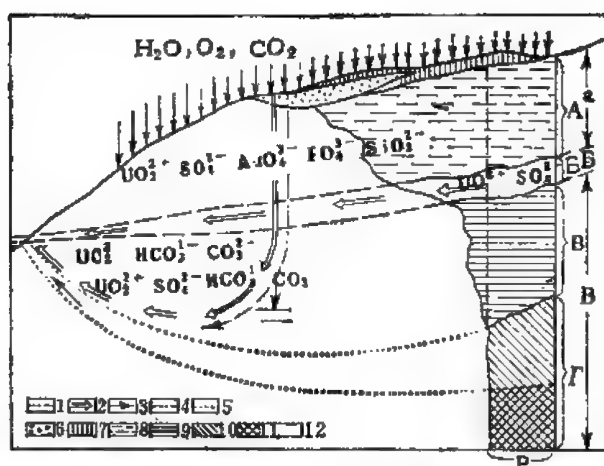


图 4-5　发育铀云母型氧化带的铀硫化物矿床次生分带图(据格里钦科，1959)

P——矿体；A——完全氧化带；Б——完全淋滤带；B——不完全氧化带；Г——原生矿石带。
水动力带：a——渗透带；б——潜水面变化带；B——地下水饱和带。
图例：1——潜水面；2——作用进行主要方向；3——作用进行次要方向；4——完全氧化带；5——部分氧化带；6——含铀玻璃蛋白石；7——硅酸盐及水化物；8——铀云母(磷酸盐、砷酸盐)；9——铀黑；10——部分变化的沥青铀矿；11——沥青铀矿；12——再生铀黑沉淀

OH > AsO_4 > VO_4 > PO_4 > SiO_4；阳离子——Pb > Ca > Cu > Fe。

由于随着氧化程度加深，介质酸度减弱，氧化带逐渐由硫酸盐阶段发展为铀云母阶段(图4—5)及硅酸盐阶段。随着氧化作用向末期发展，铀云母带逐渐减小直至消失，随后铀的硅酸盐带也消失，仅见到硅和铁的氢氧化物。因此，在评价氧化带发育很长时间的矿床时，不应忽视这种地表的氧化强度，有时虽然矿化很弱，但也可能在深部发现大矿。

在干旱气候下，易溶的硫酸-碳酸盐及碳酸盐还能因毛细作用上升至地表，呈盐华状

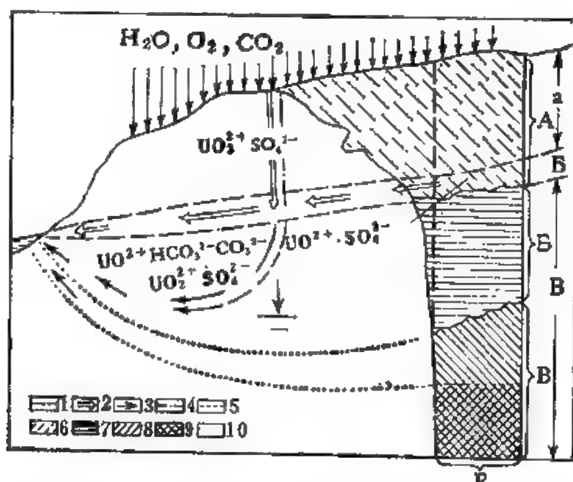


图 4-6　发育有水化物硅酸型氧化带的纯铀矿床次生分带图(据格里钦科，1959)

P——矿体；A——完全氧化带；Б——不完全氧化带；B——原生矿石带。
水动力带：a——渗透带；б——潜水面变化带；B——地下水饱和带。
图例：1——潜水面；2——作用进行的主要方向；3——作用进行的次要方向；4——完全氧化；5——部分氧化；6——铀云母；7——U^{4+}水化物及硅酸盐类；8——水沥青铀矿；9——部分水化的沥青铀矿；10——沥青铀矿

结晶形成板菱铀矿。

当矿床中少硫或无硫时(图 4-6)，风化后不能形成硫酸的酸性环境，而是形成碱性环境。重碳酸盐性质的水易使硅酸盐围岩风化，从而广泛发育铀的氢氧化物和铀的硅酸盐矿物。由于氢氧化物及硅酸盐活动性小，因此氧化带分带不明显。

外生铀矿床氧化带的形成通常与上述规律不同。矿石中硫化物不多，氧化作用多在碱性介质条件下进行，矿物及元素的共生组合也与热液矿床氧化带不同。因许多沉积矿床中钒的广泛分布，故这些矿床(如科罗拉多)的完全氧化带内存在铀的钒酸盐类——钾钒铀矿、钒钙铀矿、正钒钙铀矿和红钒钙铀矿。深部有蓝黑色水钒铀矿、黑色黑铁钒矿和一些还未确定的铀氧化物及红钒钙铀矿，再往下则是微氧化矿石及原生矿石（V^{3+}、Cu、Fe 的硫化物和 U^{4+})。

尽管围岩中 Ca 的含量一般比 K 高，但钒酸盐类通常仍是以钾钒铀矿为主，而不是钒钙铀矿。实验证明，当溶液中钾与钙浓度相等时，平衡显著地向形成钾钒铀矿的方向移动，推测这是与钾钒铀矿的低溶解度有关。

在海水中，铀的浓度是恒定的，稳定在 1—4 ppb 范围内。而钍的平均值则为 10^{-2}—10^{-3}ppb。显然，海水中 Th/U 比值是极小的。淡水中铀的浓度变化比大洋中要大得多，其浓度显然是受各种因素(诸如水所淋滤的岩石类型、流速和蒸发速度等)所控制。河水中铀的含量为 0.1—10ppb; 湖水中为几 ppb; 地下水中比较高，在 0.3—46ppb 之间。大多数淡水中铀的一般浓度比海水稍低。

在各类沉积岩及沉积物中，铀的分布极不均匀 (表 4-10)。一般以蒸发岩及碳酸岩中含铀量最低，碎屑岩其次，泥质岩石较高，富有机质的岩石含量最高。

表 4 10　各类沉积岩及沉积物中铀的含量 (ppm)

(据罗杰斯和亚当斯，1969)

岩　石	U 含量	沉积物及有机岩	U 含量
砂岩:		现代沉积物:	
正石英岩	0.45	砂	3.0
杂砂岩	2.1	泥	2.3—3.7
长石砂岩	1.5	黑泥	36—48
页岩:		远海粘土	1.5—4.0
页　岩	3.7	抱球虫软泥	0.74—1
黑色页岩	8	有机质:	
铝土矿	11.4	煤	20—80
斑脱岩	5.0	石油	0.17—10×10⁻[illegible]
石灰岩	2.2	石油(灰)	5—77
白云岩	0.03—2.0		
海相磷块岩	30—50		
蒸发岩	<1		

沉积岩中铀很分散，肉眼很少见到原生矿物，仅在显微镜下可见粉末状沥青铀矿、铀石或其它有机铀矿物。只有聚积成矿时，才能见到其块状矿物集合体。

外生铀矿床主要形成于湖相、近海和离海岸不远的地方。沉积岩中铀的来源十分广泛，可来自盆地周围各种岩浆岩、沉积岩及变质岩，特别是克拉克值较高的花岗岩。

表生带铀的迁移除部分以碎屑及悬浮体搬运外，大部分铀可以下列形式迁移，其迁移

形式及沉淀条件如下:

1）呈硫酸盐形式。UO_2SO_4 硫酸铀酰多为热液硫化矿床风化后常见的迁移形式。当溶液 pH ＜7 时稳定，其沉淀条件为:

① 当pH增高时，水化作用可引起沉淀: $UO_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow UO_2(OH)_2 + H_2SO_4$;

② 和 PO_4、AsO_4、VO_4、SiO_4 相互作用时形成相应的盐类矿物;

③ 吸附作用的结果，包括有机及无机吸附(如 Fe 及 Si 的胶体);

④ 与还原剂相互作用(如与胶结带黄铁矿作用，还原生成铀黑);

2）呈碳酸铀酰络合物 $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ 和 $Na_4[UO_2(HCO_3)_6]$ 形式迁移，这种络合物在理论上及实验中已得到证明。特别在碱性介质条件 (pH ＞8～10.6) 下易生成易溶络合物，其沉淀条件为:

① pH 在达到 10.8 之前是稳定的，再大则开始分解沉淀;

② 与还原剂——有机质和 Fe^{2+} 作用时，在碱性介质中沉淀形成铀黑;

③ 与富 Ca、Mg 的碳酸盐作用，组成铀的钙镁碳酸盐（如纤铀碳钙石 $Ca_2[UO_2\cdot(CO_3)_3]\cdot 9H_2O$、菱镁铀矿 $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]\cdot 18H_2O$ 和水碳钙镁铀矿 $CaMg[UO_2(CO_3)_3]\cdot 12H_2O$。

3）呈易溶铀——有机质络合物形式迁移，以不同的腐殖酸盐络合物方式被搬运(如 $Na_4[UO_2(C_nH_mCOOH)]$ 形成于中性-弱硷性条件，pH 在 4.7—8 时是稳定的)。铀的沉淀条件是:

① 腐殖酸氧化，络合物破坏;

② 由于吸附作用的结果;

③ 铀有机质络合物与某些盐类起化学作用;

4）呈铀的胶溶体$[UO_2(OH)_2]$形式迁移，这种胶体带正电荷，在 pH ＝ 5—8 时稳定，其沉淀条件是:

① 被带负电荷的硅酸胶体及 $Fe(OH)_3$ 的胶体吸附;

②与还原剂相遇，(如有机质、H_2S 和 Fe 等)。

铀的外生矿床按照沉积岩形成过程中两种不同的作用，铀的富集特点也有不同。同生作用矿床中铀的富集受岩相带控制，矿体为层状，矿石的浓度克拉克值小，一般不超过100。铀的载体经常是有机质和磷酸盐，共生元素有 Ti、V、Mo、Co、Ni。铀的后生富集作用受构造及围岩透水性变化控制，矿体一般在透水层与隔水层界面之上，浓度克拉克值高，一般＞300—1000。大部分铀表现为氧化物(如沥青铀矿和铀黑，有时则为硅酸盐矿物(如铀石)。铀的富集伴随 V、Se、Pb、Cu、Zn、Ni、Co 等元素含量的增高。

各类沉积岩中，铀的主要地球化学特征是和有机物有着密切的关系。此外，还与铁的硫化物有关，而硫化物的硫也经常来自有机质。

铀与有机质的联系在含铀的海相黑色页岩、煤及含石油的岩石中(含铀的地沥青又称沥青石)可以见到。海相黑色页岩中，铀含量变化范围很大，在 3—168ppm 之间。铀在煤中的含量一般很低，但褐煤中含铀平均可达 80ppm。变质程度低、灰分大的煤中铀的含量较高。

许多实验证明，有机物质中聚铀能力最强的是腐殖质，其次是腐泥质。腐殖质主要由腐殖酸、富里酸和腐黑物组成。其中腐殖酸还原能力较强，与铀关系最密切。Г. Б. 纳乌

莫夫(1962)成功地用腐殖酸使 UO_2 还原沉淀为沥青铀矿。

铀在富含有机质的弱酸性介质中常呈 UO_2^{2+} 和 $UO_2(OH)^{1+}$ 形式存在，它们容易被有机物质和其它胶体吸附。泥碳及褐煤吸附铀及其它金属元素能力很强。

有机物质的络合作用对铀的地球化学行为有着重大影响。腐殖酸和富里酸能强烈地络合铀及其它金属，形成铀酰有机络合物（如铀酰碱性腐殖酸络合物 $Na_4[UO_2(C_nH_mCOO)_m]$ 及 $M^{1+}[UO_2(CH_3COCHCOCH_2)_3]^{1-}$）。

铀在某些低等藻类中的富集程度相当可观（如绿藻和褐藻中铀的含量比海水高一万倍左右）。

细菌对铀的迁移富集也有重大影响。脱硫弧菌使硫酸盐还原为 H_2S，造就一种强还原环境，使 U^{6+} 还原为 U^{4+} 聚积在有机质之中。生物成因 H_2S 中 $^{32}S/^{34}S$ 比值增高，已为沉积铀矿、特别是砂岩铀矿硫同位素资料所证实。相反，氧化硫铁杆菌能加速黄铁矿氧化，又能将 U^{4+} 变为 U^{6+} 使大部分铀淋滤出来，从而有利于铀的表生迁移以及将贫铀矿石直接从地下浸取富集，降低开采和选冶费用。

含铀砂岩特征表明，因为在氧化电位高的红色砂岩中，铀容易进入溶液中迁移，所以贫铀。而在灰绿色砂岩沉积的还原环境中，有机质起了铀的吸附剂及还原浓集器的作用。

磷块岩中铀的存在形式可能较多铀与磷有正相关关系。铀主要为磷灰石吸附，或者是由于共沉淀，或者U类质同象置换 Ca。沉积岩中鱼骨有时也可富集铀而成为矿石。

四、变质作用中铀的地球化学

这方面的地球化学资料很少。变质过程中岩石内铀的再分配和重结晶作用意义很大，一般深变质岩较浅变质岩贫铀。

含铀有机质岩石变质后，有机质碳化，不再吸附铀。铀——有机质络合物分解，游离U进入溶液，可沿裂隙循环迁移富集。在还原条件下可再富集沉淀，呈沥青铀矿、晶质铀矿细脉产出。变质作用过程中可以出现钛铀矿：



$$UO_2 + TiO_2 \longrightarrow UTi_{2-3}O_{6-8}$$

在混合岩化，花岗岩化过程中，伴随 K、Na 的交代作用，铀可从早期古老岩石中活化出来，转移再富集，形成硷质交代类型铀矿床。

第二节 钍

钍是在 1928 年发现的，它的原子序数为 90，属第七周期第三副族，是锕系的第一个元素。钍有二个长寿命天然同位素。Th^{232} 的半衰期为 1.39×10^{10} 年，其最终产物是 Pb^{208}，它比 U^{238} 和 U^{235} 的半衰期长得多，Th^{232} 几乎占钍的天然同位素丰度的 100%。另一个钍的天然同位素为 Th^{230}，它通常存在于含铀矿物中，是 U^{234} 的衰变产物。Th^{230} 的半衰期为 8×10^4 年。此外，自然界里钍还有四个短寿命同位素：

Th^{234}——属 U^{238} 衰变系列；

Th^{231}——属 U^{235} 衰变系列；

Th^{230}——属 Th^{232} 衰变系列；

Th^{227}——属 U^{235} 衰变系列。

一、钍的地球化学特征

钍是亲石元素，它的主要地球化学参数如表 4-11 所列。

表 4-11 钍的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子密度（克/厘米³）	熔点（℃）	沸点（℃）	电子构型	电负性	地壳丰度（ppm）
Th	90	232.04	19.9	11.7	～1700	～4000	$5f^06d^27s^2$	1.0（+2） 1.4（+4）	9.6
地球化学电价	原子半径［Å（12配位）］	共价半径（Å）	离子半径［Å（6配位）］	电离势电子伏特	还原电位（伏特）			离子电位	EK 值
（2+），（3+），4+	1.798	1.65	1.14 （+3） 1.02 （+4）	6.95	$Th^{4+}\rightarrow Th$，−1.90			3.92 （+4）	6.80（+4）

钍的化合价以 4 价为主，离子半径 1.02 Å，比 U^{4+} 大，因而 Th^{4+} 的碱性较 U^{4+} 明显，几乎不具两性。水溶液中易水解成 $Th(OH)_4$ 沉淀，能在 pH 值较低的条件下沉淀，它可与 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$ 共沉淀，迁移能力较弱。钍的化合物挥发性弱，溶解度小。

已知含钍矿物近 120 种，其中绝大部分是氧化物和含氧酸盐（如硅酸盐、铌钽酸盐、钛钽铌酸盐、磷酸盐及碳酸盐等类）矿物。钍不形成硫化物、硒化物等其它类型的化合物，明显地表现亲石性质。

钍的独立矿物有 40 种左右。目前具工业意义的重要的钍矿物为独居石、钍石和方钍石。独居石 $(Ce^{3+}, Th^{4+}, Ca^{2+})(PO_4, SiO_4)$ 中 Th^{4+} 类质同象置换 Ce^{3+}。矿物中 Th 明显多于 U，含 ThO_2 2.5—11.0%，UO_2 0.1—0.4%。 它是最重要的工业矿物。钍石 ThSiO 含 ThO_2 77%。 其变种有铀钍矿，含 U 5—20%。铁钍石含 Fe_2O_3 达 1.5% 以上。钍脂铅铀矿 $Th(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ 为钍石的水化产物。水钍石 $ThSiO_4 \cdot 4H_2O$ 含水可达 4% 以上。方钍石 ThO_2 含 ThO_2 45—93%。

Th^{4+} 的离子半径是 1.02 Å，与 Ca^{2+}(0.99 Å)、REE^{3+}(1.03—0.85 Å) 的离子半径很近似，稀土元素被含钙矿物（如磷灰石、钇萤石、褐帘石）捕获时，时常有钍加入。3 价稀土元素矿物里捕获 Th^{4+} 的情形很多。独居石中可以 $Ce^{3+}P^{5+}O_4—Th^{4+}Si^{4+}O_4$ 方式置换。含稀土的铌钽酸盐和钛铌钽酸盐一般都富集有相当量的 Th^{4+} 和 U^{4+}。

因 Th^{4+} 和 U^{4+} 的关系特别密切，它们的硅酸盐和氧化物构造类型均相同，常呈类质同象置换。但 Th^{4+} 与 U^{6+} 地球化学性质差别较大，故在氧化条件下产生明显分离。

Th^{4+} 的离子半径介于 Zr^{4+}(0.79 Å)、Y^{3+}(0.89 Å) 与 Ce^{3+}(1.03 Å) 之间，与 Zr^{4+} 差别较大而近于 Ce^{3+}，因而锆石中 Th^{4+} 仅产生有限的类质同象置换。

钍的宇宙丰度为 0.04 原子/10^6 Si 原子（修斯，1956）或 log M 为 3.1（阿伦，1973）。

陨石中钍的丰度和 Th/U 比值一并列于表 4-12 中。

表 4-12 陨石中钍的含量和 Th/U 比值

（据魏德波尔，1977）

		Th 含量（ppm）	Th/U
石陨石	无球粒陨石	0.04—0.60	2.51—8.61
	球粒陨石	0.03—0.06	2.68—5.02
石铁陨石		0.0007—0.05	—
铁陨石		0.000015—0.000008	—
玻璃陨石		4.0—15.7	3.3—9

球粒陨石中钍的平均丰度约为 0.04ppm。无球粒陨石中的平均丰度比较高，变化范围也比球粒陨石大。铁陨石中钍的含量极少，显示了钍的亲石性质。所有石陨石的平均 Th/U 比值都在 3—4 范围内，仅有少数情况例外。该 Th/U 比值被假定为太阳系的基本比值。

玻璃陨石中钍的浓度要比一般陨石高得多，平均约为 8—10ppm，与大陆壳中钍的平均浓度非常相近。玻璃陨石中的 Th/U 比值在 4—5 左右，看来要比陨石或大多数地壳物质的稍高一些。

钍在地壳中分布相当广泛，约为元素中第 35 位，魏德波尔(1967)确定克拉克值为 11 ppm，较石陨石高许多倍，它主要富集于岩石圈的上部(表 4-13)。

表 4-13 地球及其层壳中钍的丰度（ppm）（据黎彤，1976）

元素	地壳	上地幔	下地幔	地核	地球
Th	5.8	0.75	0.005	0.024	0.24

二、内生作用中钍的地球化学

岩浆作用中钍的地球化学特性与铀相似，富集于岩浆演化的后期。钍的离子半径较大，不能进入早期结晶的铁镁矿物里，而富集在淡色的残余岩浆内，正长岩、粗面岩、花岗岩和石英粗面岩，特别某些霞石正长岩和响岩钍显著富集。

钍在各类岩浆岩中的丰度及 Th/U 比值如表 4-14。

表 4-14 各类岩浆岩中钍的含量及 Th/U 比值

（据涂里干及魏德波尔，1967）

	超基性岩	基性岩	中性岩(正长岩)	酸性岩	
				富钙	贫钙
Th	0.004	4	13	8.5	17
Th/U	4	4	4.3	2.8	5.7

钍向着分异程度较高的岩石类型增加。已经发现各种火成岩的 K/Th 比值几乎是一恒定值，都近于 3×10^3（海尔和罗杰斯，1963）。鉴于钍和钾有一起产出的趋势(图 4-7，4-8)，因此碱性岩中钍的浓度非常高。喷出岩中钍的含量或 Th/U 比值与其相应的侵入岩之间并无重大差异。火成岩的 Th/U 平均比值在 3.5—4 范围内。应用铅法计算地球

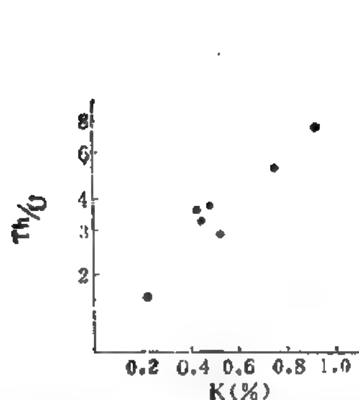


图 4-7 各种镁铁火成岩中 Th/U 比值和K含量之间的关系(据海尔和罗杰斯，1963)

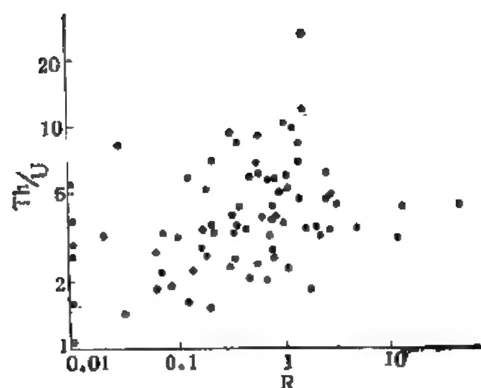


图 4-8 花岗岩中的 Th/U 比值与R(钾长石对斜长石的比值)关系图(据罗杰斯和拉格兰，1961)

年龄时一般都采用 Th/U 的原始比值为 3.5。直接来自上地幔的岩石，其 Th/U 比值都在 1—2 的范围内，因而表明在岩浆演化的过程中，地壳物质对钍有某种优先富集的作用。在研究热流、铅同位素以及了解大陆壳分异方面的问题时，上地幔中的钍、铀含量和 Th/U 比值是相当重要的。立本等(1965)测定了某些大洋中部拉斑玄武岩的 U、Th 含量，这些岩石看来是直接来自上地幔最原始的衍生物。其铀、钍含量分别约为 0.1ppm 和 0.18ppm。该含量与优地槽早期阶段溢出的分异程度较弱的上地幔物质(如细碧岩和某些玄武岩)相似。优地槽物质的 Th、U 含量从早期的细碧岩低含量值逐渐增加，而以大陆克拉通典型含硅、强放射性的岩石发育而告终的。

岩浆阶段 Th 与 U、Ce、Zr 的行为相似，在酸性岩中富集。岩浆作用早期由于钍的浓度低，半径较大不易进入超基性岩、基性岩的铁镁硅酸盐矿物。这些矿物一般不含或含钍极低(表 4-15)。橄榄石含 Th 仅 0.02 ppm。随熔体演化，钍浓度增加，晚期富集在独居石、褐帘石、锆石、磷钇矿、磷灰石及榍石等副矿物中。在独居石、褐帘石这样的矿物中，钍显然是作为矿物的主要组分在晶格中占据一个或一个以上的阳离子位置。在锆石中可以假定 Th 取代了 Zr，各种地壳物质的 Th/Zr 比值也是比较恒定的。而在绿帘石或钾长石这洋的矿物中，钍究竟是存在于矿物的晶格位置、间隙位置、晶胞缺陷中，还是以单个钍

表 4-15 火成岩矿物中钍的含量和 Th/U 比值

矿物		Th (ppm)	Th/U
主要矿物	石英	0.5—10	1—5
	长石(包括钾长石和斜长石)	0.5—10	1—6
	黑云母	0.5—50	0.5—3
	角闪石	5—50	2—4
	橄榄石(取自纯橄榄岩)	0.02	低
副矿物	独居石	125,000—49,700	25—高
	褐帘石	9100	高
	锆石	560	0.4
	榍石	510	1.7
	磷灰石	50—250	1—1.3
	绿帘石	50—500	2—10

矿物的微粒形式存在于矿物之中，这个问题还未肯定。

伟晶作用中钍随钙富集在花岗伟晶岩的早期阶段，多进人 Nb、Ta、Ti、REE 的复杂氧化物及硅酸盐、磷酸盐中。独居石是钍离子一种最适当的收集者。由于 U^{4+} 离子半径小于 Th^{4+}，因此独居石中含铀量与稀土元素的含量之比是低的。如与含钍量相比，U^{4+} 仅为 Th^{4+} 的百分之一。相反，磷钇矿捕掳的 Th^{4+} 小于独居石 10—20 倍。伟晶岩中产出的最重要的稀土元素硅酸盐矿物(如褐帘石、硅铍钇矿)内，钍的含量较低，约为矿物中稀土元素含量的百分之一。稀土元素，特别是钇族稀土元素的铌酸盐和钛铌酸盐一般都富集有相当量的钍，钍含量大约为稀土元素的 25%。而钍与铀含量比值变化很大。对于褐钇铌矿、黑稀金矿以及铌钛铀矿等也是如此。

碱性伟晶岩中钍的含量增高，有钍石、独居石和烧绿石出现。在钛铌钙铈矿、异性石、胶绿层矽铈钛矿中钍的含量也较高。钍石和橙黄钍石主要发现于霞石正长伟晶岩内。

聚积在岩浆末期分异体中的钍，在碱性条件下，它可以形成络合物迁移，离开岩浆源而参加到岩浆期后作用中去。钍的行为决定于钍和碱金属的含量以及岩浆源中挥发组分种类及其含量。所有岩浆期后与钍富集有关的共生组合以富集 K、Na、F、CO_2 为特征。Th 的迁移可能与它们形成的络合物有关。

因与超基性-碱性岩有关的碳酸盐岩，特别是稀土碳酸盐岩富含独居石、钍石、方钍石，故含钍较高，其次为含烧绿石的铌钽碳酸盐岩。烧绿石含 ThO_2 可达 0.05—2.45%。

成因上与正长岩和碱性花岗岩有关的，夕卡岩型钍矿床，夕卡岩主要由透辉石，少量尖晶石、磁铁矿、石英和金云母组成。方钍石(含 ThO_2 66.4%，U_3O_8 13.8%)在夕卡岩中不均匀分布。热液脉中钍石、铁钍石、独居石、氟碳铈矿产于独居石-石英脉或钍石-碳酸盐-石英脉中。中低温阶段 Ce、Th、Zr 与 U 分异，铀更集中于中低温矿床，而钍主要富集于高温阶段。

三、表生作用中钍的地球化学

内生作用中密切伴生的 U^{4+} 和 Th^{4+}，在表生氧化条件下产生分离。U^{4+} 氧化成可溶的铀酰离子，有很大的活动性，而不太活泼的 Th^{4+} 基本上仍保存在稳定的含钍矿物晶格中(图 4-9，4-10)，逐渐富集在土壤和风化岩石的残留物中。据报道铝土矿中钍的浓度很高，一般在 50ppm 以上。铝土矿中的钍大部分是含在锆石等稳定矿物中，但也有一部分含在氢氧化铝矿物中，可能是由于吸附作用所致。花岗岩风化壳中钍的含量与完全高岭土化岩石有关，含钍可达 34ppm。一部分钍在稳定矿物中，但大部分是吸附在粘土矿物上。

自然界中钍仅作为不易溶解的 4 价离子存在。钍可形成大量的盐(如硫酸盐、氯化物等)，这些盐类在酸性溶液中可以溶解。然而，弱碱溶液可使钍离子水解成氧化物或氢氧化物沉淀。钍的溶解度一般是通过 $Th(OH)_4$ 的溶度积表示，它近似于 10^{-42}。

表生条件下钍以机械风化迁移为主，并能在残积物、冲积物和滨海地区发生富集。小部分钍在有利条件下形成络合物或有机络合物形式迁移，也可以胶体形式迁移。

根据 B. B. 谢尔宾纳的资料，钍在表生条件下的迁移形式可能有以下几种：

1) 呈硫酸或碳酸络合物。硫酸络合物 $[Th(SO_4)_3]^{2-}$ 在强酸性条件下($pH < 3.5$)才

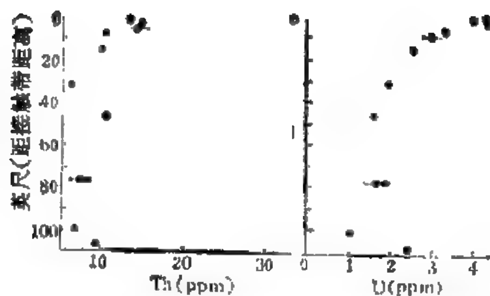


图 4-9 美国科罗拉多弗拉格斯塔夫山岩体花岗闪长岩风化带中钍和铀的浓度变化（据普利勒和亚当斯，1962）

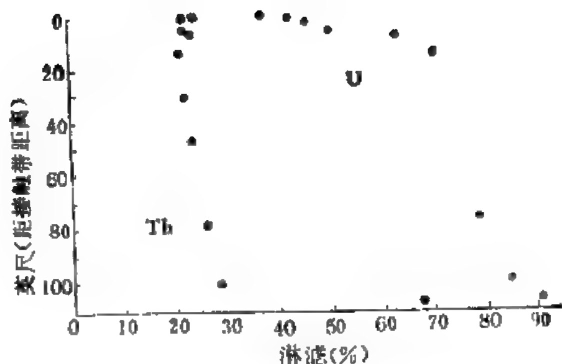


图 4-10 美国科罗拉多弗拉格斯塔夫山岩体花岗闪长岩风化带中可淋滤的钍和铀的百分比变化(据普利勒和亚当斯，1962)

稳定。碳酸络合物 $Na_6[Th(CO_3)_5]^{6-}$ 易溶于水，只有在 CO_3 浓度大时才稳定，它的稳定性低于铀的碳酸络合物。

2）形成 $Th(OH)_4$ 正胶体形式。可被褐铁矿、软锰矿吸附而沉淀。含铀褐铁矿为棕黄色，含钍褐铁矿为淡红色，其颜色和放射性是找寻铀、钍的地球化学标志。

3）土壤酸在有碱金属参与时，可以和钍形成有机酸络合物，但溶解度小。

正由于钍矿物易成砂矿，水解产物不易迁移，因此海水中钍的含量远较地表为低。

钍在天然水中溶解度较低。海水中钍的含量在 0.002—0.05ppb 之间。河水中的钍在 0.027—0.4ppb 范围内。大多数水的 Th/U 比值约为 10^{-2}—10^{-3}。

沉积岩和沉积物中钍的含量及 Th/U 比值如表 4-16，4-17 和图 4-11。

表 4-16 沉积岩中钍的含量（ppm）及 Th/U 比值

（据魏德波尔，1977）

	砂岩	页岩	石灰岩	铝土矿	斑脱岩	磷酸盐
Th	1.5—6.7	10—13	0.05—2.4	48.9	24.0	1—5
Th/U	1.6—3.8	2.7—7	0.02—1.1	5.1	5.8	<0.1

表 4-17 海洋沉积物中钍的含量（ppm）及 Th/U 比值

（据魏德波尔，1977）

	砂	海　泥	远海粘土	锰结核	抱球虫软泥
Th	1.2	1—2.7	3.1—11	24—124	5.1—5.5
Th/U	0.4	1.1—4.5	1.7—4		5.5—5.9

粘土矿物对钍的选择性吸附以及钍在稳定矿物中的存在是控制沉积岩中钍分布的主要因素。钍在砂岩及页岩中含量较高，铝土矿及斑脱岩也因为有稳定含钍残留矿物及吸附作用，所以钍的浓度高。由于钍不易进入碳酸盐晶格，因此石灰岩中钍的浓度低。业已证实钍的浓度和石灰岩的不溶残渣的含量之间存在着密切的关系。石灰岩中的钍，大部分是存在于粘土成重矿物部分。石灰岩中 Th/U 比值显然很低。在蒸发岩中几乎完全没有

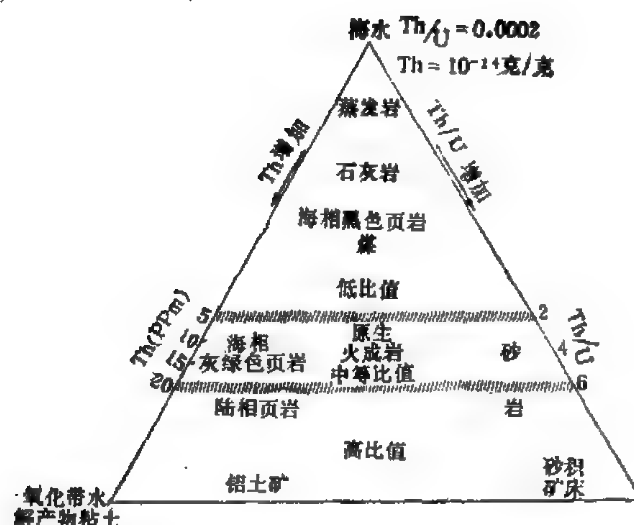


图 4-11　沉积岩中钍和铀的一般分布(据亚当斯和韦弗，1958)

钍。

钍也富集在现代泥质沉积物中。锰结核中钍含量高可能是由于 $Th(OH)_4$ 与 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$ 共沉淀的结果。

关于钍的生物地球化学，据报道有机物中钍浓度特别低。虽然在鱼骨骼化石中钍的浓度高达 4500ppm，但大多数生物和生物成因的物质基本不含钍。某些煤灰中含钍为 100ppm，大约为火成岩内正常钍含量的 10 倍。

四、变质作用中钍的地球化学

变质岩中 Th 含量及 Th/U 比值变化较大(表 4-18)，显然取决于多种因素，特别是母岩成分及交代作用。

片麻岩一般较闪岩含量高，Th/U 比值大，交代作用发育钍高。

表 4-18　变质岩中钍的含量及 Th/U 比值

(据魏德波尔，1977)

岩　石	样品数	Th(ppm)	Th/U
角闪岩(西德黑森林)	3	5	1.4
角闪岩(得克萨斯)(贵榴闪岩相)	14	0.31	0.79
黑云角闪副片麻岩(西德黑森林)	2	27	13.5
交代深熔岩	4	22	4.6
片麻岩(得克萨斯)(贵榴闪岩相)	13	13.1	4.75
淡片麻岩(挪威，兰居岛)(角闪岩相)	5	15.0	>7.36
正长石变晶(西德黑森林)	1	67.7	1.5

海尔和亚当斯(1965)指出深变质岩的 Th、U 含量要比浅变质岩低，因为这些物质是带选择性地从地壳深部转移出来的。如挪威兰居岛麻粒岩相片麻岩中钍的含量低于角闪岩相片麻岩(表 4-19)，但这一结论的资料尚不完全。由于目前可靠的测量值很少，因此实验资料也很有限，还未获得关于钍在变质作用期间行为的有用资料。

表 4-19　不同变质程度片麻岩中钍的含量及 Th/U 比值

（据魏德波尔，1977）

	样品数	Th(ppm)	Th/U
带状片麻岩(深变质麻粒岩相)	4	0.85	3.07
片麻岩(浅变质麻粒岩相)	5	4.09	30
片麻岩(深变质闪岩相)	3	9.39	13.4

第三节　镭

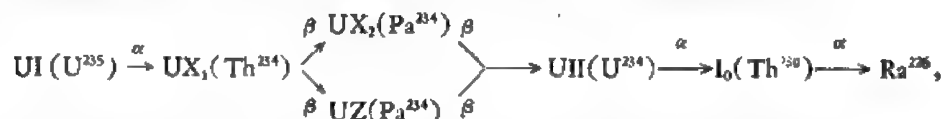
镭的原子序数为 88，位于第七周期，是第二主族碱土元素的最后一个元素。它的化学性质与钡特别相近。镭是放射性元素，它有 4 个同位素（表 4-20）。

表 4-20　镭的同位素及其性质

同位素	习惯符号	放射性	半衰期	衰变子体
Ra^{226}	Ra (镭)	α	1590 年	氡 (Rn)
Ra^{228}	MsThI (新钍-I)	β	6.7 年	新钍-II(MsThII)
Ra^{224}	ThX (钍-X)	α	3.64 天	钍射气 (Tn)
Ra^{223}	AcX (锕-X)	α	11.2 天	锕射气 (An)

Ra^{225} 是人工放射性同位素。通常所指的镭是 Ra^{226}、它的半衰期最长，其余者均为短寿命同位素，在自然界分布极微。

自然界有三个天然放射系：1）铀系（$4n+2$）；2）锕系（$4n+3$）；3）钍系($4n$)。Ra^{226} 是铀系衰变的中间产物，由母体元素 U^{238} 经过下列步骤衰变成 Ra：



Ra 再往下继续衰变，一直到 Pb^{206} 为止。其它二个放射系也都能产生镭的同位素。锕系由 AcU(U^{235}) 衰变为 AcX (Ra^{223})，最后成稳定同位素 Pb^{207}。钍系由 Th^{232} 衰变为 MsThI (Ra^{228})、ThX(Ra^{224})，最后成 Pb^{208} 稳定同位素。

镭的电子构型为 $6p^67s^2$。丢掉价电子后，镭离子的外电子层为 8，具亲岩元素的特征。

Ra 的主要地球化学参数如表 4-21。

按化学性质来看，它与 Ba 特别相似，具明显的碱性。由于 Ra 的离子半径与 Ca^{2+}、Ba^{2+}、Pb^{2+} 相似，因此 Ra 常以类质同象方式进入方解石 ($CaCO_3$)、萤石 (CaF_2)、重晶石 ($BaSO_4$)、磷氯铅矿 [$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$] 等矿物中。

Ra 通常是由 U，部分由 Th 衰变而来，因而 Ra 伴随铀钍富集于陨石的硅酸盐相和岩石圈上部火成岩中(表 4-22)。

据费尔斯曼的资料，地球各层圈 Ra 的含量由地球外层向内核有规律递减（表 4-23)。

地壳中 Ra 的含量(据维诺格拉多夫，1949) 为 1×10^{-6}ppm。虽然新的资料缺乏，但费尔斯曼(1939)及克拉克(1924)提供的数据都是同一数量级。因 Ra 含量极少，自然界中

表 4-21　镭的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Ra	88	226.03	45	5(?)	700	<1377	$6p^6 7s^2$	0.9	10^{-6}*
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势电子伏特	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
2+	—	—	1.43 (+2)	5.277	—			1.40	—

* 维诺格拉多夫，1949。

表 4-22　镭在陨石中的分布（ppm）

（据兰卡玛，1947）

陨　铁	硅酸盐相陨石	火　成　岩
$0.03 \cdot 10^{-6}$	$0.12 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$

表 4-23　镭在地球各层圈中的分布

（据费尔斯曼，1939）

地球各层圈	Ra(ppm)	K(%)
花岗岩圈	$1.40 \cdot 10^{-6}$	2.5
玄武岩圈	$0.34 \cdot 10^{-6}$	1.0
橄榄岩圈	$0.0046 \cdot 10^{-6}$	0.4
中 间 层	$0.0040 \cdot 10^{-6}$	0.4
中 心 核	$0.0010 \cdot 10^{-6}$	—

极为分散，不形成独立矿物。

火成岩中 Ra 伴随 U，随 [illegible] 及K含量增加而增高。据兰卡玛(1947)数据，各类岩石平均含量分别为（ppm）：

表 4-24　各类岩石中镭的平均含量表

超基性岩	基 性 岩	中 性 岩	花 岗 岩
$0.009 \cdot 10^{-6}$	$0.6 \cdot 10^{-6}$	$0.917 \cdot 10^{-6}$	$1.395 \cdot 10^{-6}$

火成岩中它们主要存在于白云母、黑云母、锆石、褐帘石和榍石中，较少分布于磁铁矿、磷灰石及金红石中。按格德曼（Goodman）等意见，铁镁矿物的放射性高于硅铝矿物。

Ra 伴随U于岩浆作用最后阶段富集，而在伟晶作用和气成-热液产物中富集程度最高。沥青铀矿是 Ra 的原始矿石矿物。

内生岩石和矿石中由于 U 衰变的结果总是有 Ra 存在。当处于放射性平衡时，$\frac{Ra}{U} = 3.14 \cdot 10^{-7}$。

表生作用中镭较铀容易由岩石和矿物中淋滤出来。一般认为铀进入矿物的结晶格架，镭不进入晶格，而存在于毛细管中，因而 Ra 容易从矿物中淋滤出来，导致天然水中 Ra 的富集。通常富含镭的天然水的第一种类型是铀-镭矿床水，Ra 含量可高达 $2—15\times10^{-8}\%$ 以上。镭较难从深成原生矿物(晶质铀矿)中淋滤出来，在这种情况下，矿水 Ra 的浓度低。镭从热液矿床胶状原生矿物(沥青铀矿)中淋滤得较快。氧化带内许多次生铀矿物淋滤最强烈，甚至全部溶解。因此，氧化带中循环水富含 Ra。淋滤作用有时使铀矿物中 85% 的 Ra 被水淋滤出来，使 Ra 与母体元素分离。

由于土壤中 Ra 的平均含量是 $8\times10^{-11}\%$ (据维诺格拉多夫)，比岩石圈中 Ra 含量低一个数量级，因此在成壤过程中 Ra 总的趋势是带出的。

天然水中镭含量由 $n\times10^{-15}—n\times10^{-9}\%$。河水较海水镭的含量稍低或相近。富含Ra的天然水的第二种类型是矿泉矿化水，B. Г. 赫洛平和 B. И. 维尔纳茨基测定其变化从 $n\times10^{-13}—2.5\times10^{-11}\%$。由于矿化水的 pH、含盐成分及温度有利于把 Ra 从岩石及铀矿床中淋滤出来，因此 Ra 在矿化水中更为富集。镭矿化水与铀矿化现象可能有关，但并非必然。Ra 能很好地被粘土、有机物质(泥煤、煤)以及铁锰沉积物所吸附。许多矿泉、铁锰及石灰华等胶体沉积物由于吸附作用可以形成 Ra 的显著富集。

海水中Ra的含量平均约 $1\times10^{-10}\%$。不同海洋的海水中，Ra 含量的变化是由 $2.2\times10^{-15}\%—2.0\times10^{-4}\%$。垂直分布随海水深度增加镭的含量增高。$\frac{U}{Ra}$ 比值为 20×10^{6}，较岩石矿物中比值约大十倍，这是因为 Ra 在海水中能被粘土、软泥及铁锰氢氧化物吸附而沉淀，以及半衰期较短，很快变成稳定的铅，相反铀，多在水溶液中存在。Ra 从表层海水中迁移还由于化学和生物萃取。$RaCO_3$ 的溶解度大大小于 $CaCO_3$。海水中当两种金属被生物萃取时，生物中 Ra/Ca 比值略增。浅海火山活动可以释放 HCl，它从贝壳中溶解 Ca，因而产生 Ra 的残余富集。一般认为深海的 Ra 部分是火成的，部分是生物成因的。

通常近代深海沉积物特别富 Ra (表 4-25)。锰结核的表层，Ra 可富集达到 135×10^{-6} ppm，结核内层 Ra 明显下降。

表 4-25 深海沉积物中 Ra 的含量

(据德依里)

沉积物	$Ra\times10^{-10}\%$
深海沉积红色粘土	11—52.6
放射虫软泥	13.1—50.3
抱球虫软泥	3.3—8
珊瑚石灰岩	1.3—2.5
石灰质软泥	22
青泥	1.5—3.1
铁锰质结核	21.0—24.0

沉积物中 Ra 的含量见表 4-26，它主要富集于粘土、页岩及砂岩中。页岩中 Ra 含量较稳定。灰岩中 Ra 的含量低于砂岩。含泥质灰岩中 Ra 的含量高于纯灰岩。岩盐中含量最低。

富含镭的天然水的第三种类型是油田水，这种类型的镭水有很大的实际意义。根据现有资料，镭的浓度可达 7.5×10^{-9} 克/升。在许多情况下，油田水是工业开采镭的有

表 4-26 Ra 在各种沉积岩中的含量

（据顾德明和依凡钠，1941）

岩石类型	$Ra \times 10^{-12}\%$
砂岩	0—15
页岩	1.09
粘土	1.3
石灰岩	0.5
白云岩	0.11
岩盐	—

利原料。富 Ra 油田水的生物成因假说难于解释石油中 Ra 的含量较低的原因。原油中 Ra 的平均含量为 0.018×10^{-6}ppm。所有已经研究过的含 Ra 油田水中通常含有钍系元素，首先是 MsThI 和 ThX。兰卡玛解释卤水中某些 Ra 是从围岩和原始沉积物中淋滤出来的，部分与保留在石油中的有机物质的放射性元素含量有关。

油田水分布于还原环境的封闭构造中。化学成分属于氯化钠钙型卤水的高矿化水，往往饱含盐类（每升数百克）。富含 Br、I、H_2S、CH_4 及重烃。氯化钠钙型水促进 Ra 的解吸作用、Ra 自“毛细管”转入溶液的作用及钠替代 Ra 的阳离子交换作用，因而溶液中富含 Ra。

Ra 富集于浮游植物和许多液相有机物质中。活硅藻中 Ra 的含量高于海水 1000 倍，但 Ra 的生物作用还不清楚。

第四节 氡

氡的原子序数为 86，是周期表中第六周期零族元素，是惰性气体族（He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn）的最后一个元素，也是气体中最重的一个元素。

氡是镭放射性衰变的中间产物，它有三个同位素，Rn^{222} 是铀系衰变的中间产物，而 Rn^{219}（An——锕射气）和 Rn^{220}（Tn——钍射气）分别是 Ac 系和 Th 系中镭的同位素衰变产物，它们的半衰期为：

同位素	习惯符号	半衰期
Rn^{222}	Rn	3.825 天
Rn^{220}	Tn	54.5 秒
Rn^{219}	An	3.92 秒

氡进一步衰变时可产生 RaA、RaB、RaC 短寿命子体：

简称	同位素	符号	半衰期	放射性种类
镭 A	$_{84}$钋^{218}	$_{84}Po^{218}$	3.05 分	α
镭 B	$_{82}$铅^{214}	$_{82}Pb^{214}$	26.8 分	β
镭 C	$_{83}$铋^{214}	$_{83}Bi^{214}$	19.7 分	β

氡的电子构型为 $6s^26p^6$。它不能离解为离子，是个典型的亲气元素，呈气体形式存在。Rn 的主要地球化学参数如表 4-27。

由于氡的电离势很高，不易电离，因此呈 0 价原子状态的惰性气体，自然界未发现它的化合物。

表 4-27 氡的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子容积(克/升(气))	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Rn	86	(222)	—	9.73	−71	−61.8	$6s^26p^6$	—	7.10^{-12}*
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
0	—	—	—	10.746	—			—	—

* 维诺格拉多夫，1949。

氡在地壳中含量甚微，据维诺格拉多夫(1949)资料为 7×10^{-12}ppm。

氡的分布与地壳中的射气作用有关。含有放射性元素的各种岩石，向周围介质分泌出在它里面形成的放射性气体，这种现象称为射气作用。由 Ra、ThX、AcX 衰变的结果，在岩石中连续地产生放射性射气，其中一部分射气从岩石或矿物内分出进入岩石的孔隙及裂隙和土壤空气中，形成放射性气晕。

岩石的射气作用强度一般是用射气系数或射气作用能力来表示。射气系数——它表示在某一时间内(通常相当于建立氡的平衡时间)，岩石放出氡的数量与被研究岩石中的镭相平衡所形成的全部氡量之比。

射气性能则表示一克岩石在完全达到放射性平衡的时间内放出的氡量，通常以每克岩石氡的居里数来表示。

在有放射性矿石地区，构造破碎带上以及射气系数不同的岩石接触带都有氡的富集，并形成气晕。氡的半衰期较长，在离矿石 1—3 米处浓度达到极大，随之下降。Tn 的半衰期短，离放射源 10—15 厘米处含量最高。An 仅出现在矿石表面。构造破碎带上氡的浓度升高是因为岩石或矿物的破碎，矿物晶格的破坏将导致它们射气能力增大；创造了由循环水沉积 U、Ra 的有利条件以及压力降低时的抽吸作用。Rn 气测量是寻找放射性矿床的重要找矿方法；是构造地质学、地震学及地下水研究的重要手段。

氡在干空气中的含量为 4.52×10^{-17}% (重量)。由于扩散作用以及土壤空气与大气空气的交换作用，氡由土壤进入大气圈。三种射气中只有 Rn 半衰期较长，为 3.825 天，可被带离逸出地点较大的距离。Tn 半衰期只有 54.5 秒，仅见于地表附近。Tn 在大气圈中的含量为 Rn 的数千分之一。一般大气中不能发现 An (半衰期仅 3.92 秒)。土壤空气与外部大气气体交换的强弱变化使土壤中和地表的射气浓度发生日变化及年变化。溶雪期及冬季土壤中 Rn 量最大。

大陆上近土壤表面大气中氡浓度为 100×10^{-18} 居/厘米³，相当于 1 立方厘米中有 1—2 个氡原子的含量。而 Tn 是 Rn 的 1/10000。大洋上空大气中氡的浓度随离开海岸程度而大大减少，在大洋中心降到 $1—2 \times 10^{-18}$ 居/厘米³。

空气中射气的含量随高度迅速减弱 (表 4-28)。

表 4-28 显示 Rn 及 Tn 由地下逸出后向空中逸散的情况，在 100 米高空，Rn 相对浓度

表 4-28　空气中不同高度射气含量的变化

(据梁荃，1959)

高度(米)	0.01	1	10	100	1000	7000
Rn 含量(%)	100	95	87	66	38	7
高度(米)	0	5	10	25	50	100
Tn 含量(%)	100	70	60	20	5	0.5

为 66%，Tn 仅剩 0.5%。

岩石中产生的射气由扩散作用也可进入水溶液，溶解在地下水及热水中。产生高浓度 Rn的天然水可能与下列因素有关：1）岩石中镭的浓度；2）射气系数；3）水与放射性岩石的接触时间；4）岩石的水容度和孔隙度；5）水和岩石的温度；6）水的矿化作用及含盐成分；7）岩石吸附氡的作用。

氡在地下水中的浓度可由马赫公式确定：

$$N = \frac{A\alpha(1-\eta)d}{W}\left(1-e^{-\lambda\frac{v}{l}}\right)$$

式中：N——水中氡的浓度(居/厘米^3)；

A——岩石中镭的含量(克/克)；

α——岩石的射气系数(%)；

η——岩石的孔隙度；

d——岩石的密度(克/厘米^3)；

W——岩石的水容度(%)；

λ——氡的衰变常数；

l——水流过的长度(米)；

v——水的过滤速度(米/昼夜)。

氡在水中的溶解度随着水温升高而降低，0℃时 100 份水能溶解 51 份氡，25℃时为 25%。氡除溶于水外，还能溶于脂肪、油类和各类有机溶剂。由于它在脂肪中的溶解度为水中的 125 倍，因此氡也富集于石油中。

海水中氡的平均含量为 10^{-8} 克/厘米^3(卓里)，马赫以间接方法测定为 $8—48\times10^{-8}$ 克/厘米^3。

地下水富集氡的程度主要决定于岩石中镭的含量和岩石射气系数二个基本因素。在沉积岩、主要的岩浆岩及变质岩中，地下水氡的含量在 100—300 埃曼范围内，即是射气系数很高的花岗岩，与其有关的水中，氡的含量一般也不超过 400 埃曼。当岩石受到强烈构造破碎时，将引起射气系数增高，地下水氡的含量增高。当镭次生富集时，由于吸附作用的结果，镭在导水裂隙壁上或水析出的沉淀物中可以造成很强的射气聚集体，它能形成含氡相当高的水(达 2000—3000 埃曼)。当铀集中存在时，铀矿床水中氡的含量比以上情况更高，可达几万埃曼。但沉积成因的铀矿床(铀-钒的、碳质的、页岩的)放射性水，在铀及镭含量显著增高的情况下，其特点是天然泉水中氡的含量很小，一般小于 50 埃曼，仅个别

达 200—300 埃曼。因此，对铀的沉积矿床来说，氡的含量不能作为可靠的找矿标志，而恰恰相反，在铀的热液矿床，特别是分布在各种酸性岩浆岩地区的放射性水中，氡的含量显著增高，可作为重要的找矿标志。寻找具医疗意义的氡水，酸性岩浆岩发育地区特别有利。在地震预报工作中，由于震前地壳的裂隙增多可使地下水中氡的含量明显增高，因此，地下水的氡气监测是发现地震前兆的预报手段之一。

第五章　钨钼族元素

第一节　钨

钨在周期表中属第六周期 VI 副族元素，与钼同族。它有五个稳定同位素，其百分含量如下：

W^{180}　　W^{182}　　W^{183}　　W^{184}　　W^{186}

0.135%　26.41%　14.40%　30.64%　28.41%。

此外，钨还有 15 个放射性同位素。

一、钨的地球化学特征

钨的主要地球化学参数如表 5-1。

表 5-1　钨的地球化学参数表

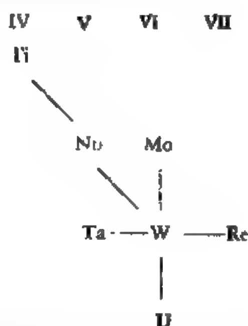
元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米^3/克原子)	原子密度(克/厘米^3)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
W	74	183.85	9.53	19.35	3380	5927	$5d^4 6s^2$	1.6(+4) 2.0(+6)	1.5
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
2+,3+,4+,5+,6+	1.371	1.30	0.70 (+4) 0.62 (+6)	7.98	$2WO_3 + 2H^{+} \longrightarrow W_2O_5$, −0.03			9.78 (+6) 5.71 (+4)	19.35(+6) 0.57 [$(WO_4)^{2-}$]

钨在化学上可以呈 0、1+、2+、3+、4+、5+ 和 6+价。从钨的电子构型来看，因为其原子和离子有属于同一能级的价电子轨道——$5d$, $6s$ 和 $6p$，可以接受孤电子对成键，随着价态增高引起离子电位和电负性增加，所以钨具有形成各种卤化物和络合物的强烈倾向。

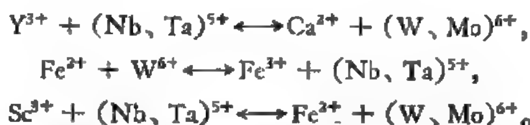
尽管因镧系收缩使钨、钼原子半径和离子半径很相近，但由于钨的价电子受 $4f^{14}$ 轨道屏蔽，又距核较远，与钼相比钨易于失去电子，反映在 W^{6+} 的总电离势低于 Mo^{6+} 以及钨的氧化还原电位低于钼。因此，得失电子的难易程度是造成钨在自然界亲氧而钼亲硫的重要因素。

钨的天然存在形式主要有：1）钨的独立矿物；2）呈类质同象混入造岩矿物和副矿物中；3）呈离子吸附状态存在于表生的细屑、胶体中；4）呈钨酸或各种络合物状态存在于天然流体中（天然水、岩浆和粒间流体等），并可能生成有机金属络合物[伊斯基纳宰，1977]。已知钨矿物有 20 多种，只有黑钨矿族和钙钨矿是最主要的矿物。其它钨矿物除钨华外都很少产出，有些仅在局部地区被描述过。钨的天然矿物均以钨酸盐为主。

能与钨进行类质同象置换的元素如下所示:



其中 Mo、Nb、Ta 与钨的类质同象关系最密切。Mo^{6+} (0.68 Å) 与 W^{6+}(0.68 Å) 离子半径相等，并且 $[WO_4]^{2-}$ 和 $[MoO_4]^{2-}$ 络阴离子半径也相近，因而 W、Mo 之间的类质同象置换较为广泛。由于钨与铌、钽在离子半径、络阴离子半径及其构型上也十分近似（例如褐钇铌矿 Y[(Nb、Ta)O_4]、锑钽铌矿 Sb[(Nb、Ta)O_4]、铋钽矿 Bi[TaO_4] 等与钙钨矿 Ca[WO_4] 的结晶构造类同），因此它们为钨和铌、钽的广泛类质同象提供了可能。其置换可按下列方式进行:



$$Y^{3+} + (Nb、Ta)^{5+} \longleftrightarrow Ca^{2+} + (W、Mo)^{6+},$$
$$Fe^{2+} + W^{6+} \longleftrightarrow Fe^{3+} + (Nb、Ta)^{5+},$$
$$Sc^{3+} + (Nb、Ta)^{5+} \longleftrightarrow Fe^{2+} + (W、Mo)^{6+}。$$

由于与铌、钽共生的钨锰铁矿中铌、钽含量有时高达 3% 以上，因此，钨锰铁矿中铌、钽异常含量可用以作为寻找铌、钽矿床的地球化学标志。

此外，钨与锡、钛的类质同象也较常见。顺磁共振研究还表明，在钙钨矿中，Mn^{2+} 不仅能置换 Ca^{2+}，还可以和氟结合在一起置换钨 ($MnF_4 \longrightarrow WO_4$)。

六十年代以来不同研究者的数据表明，钨在宇宙中的原子丰度为 0.1—0.2 原子/10^6 Si 原子。

钨在宇宙物质中丰度的研究，由于采用了中子活化分析方法，加之宇航技术的发展，因此使它得到了很大的推动。资料表明 (K. 伊玛莫拉等, 1976): 钨在陨石铁-镍金属相中含量最高，并具有最小的变化系数。月球物质分析也表明，从月岩和月壤中分离出来的金属颗粒中(主要为钛铁矿、自然铁、镍铁、陨硫铁等)平均含钨为 71.6ppm。这些事实表明，在低氧逸度的宇宙空间中，钨表现出显著的亲铁趋势。

表 5-2 钨在地球及其各大圈层中的丰度

(据黎彤, 1976)

圈 层	地 壳	上地幔	下地幔	地 核	地 球
W(ppm)	1.1	0.3	0.1	4.9	1.7

从表 5-2 数据可见，在地核的还原条件下钨的含量最高，同样表现出明显的亲铁性质。地幔中钨的含量大幅度降低可能反映了地球演化的早期产生分异作用而使钨向硅铝圈层上移的可能性。

二、内生作用中钨的地球化学

在各类岩浆岩中，钨的丰度由超基性岩—基性岩—酸性岩逐渐增高（表 5-3)。由于

表 5-3　钨在各类岩浆岩中的丰度（ppm）

超基性岩		基性岩		中性岩		酸性岩		
涂和魏*	维**	涂和魏	维	涂和魏	维	富钙(涂和魏)	贫钙(涂和魏)	维
0.77	0.1	0.70	1	1.3	1	1.3	2.2	1.5

* 涂里干和魏德波尔 1961。

** 维诺格拉多夫，1962。

表 5-4　华南不同时代花岗岩中钨的平均含量

岩体时代	岩体数	样品数	平均含量(ppm)	资料来源	岩体时代	岩体数	样品数	平均含量(ppm)	资料来源
雪峰期	1	3	1.90	南京大学地质系，1966	东安期	4	4	0.62	中国科学院贵阳地球化学研究所，1979
加里东早期	2	6	1.33		雪峰期	3	13	2.24	
加里东晚期	2	17	2.40		加里东期	10	37	2.20	
海西-印支期	1	5	2.80		海西-印支期	9	24	2.15	
燕山早期	2	20	10.20		燕山期	45	161	4.08	
燕山晚期	2	12	8		合计	71	239	3.44	

表 5-5　华南某些燕山期多阶段复式花岗岩岩体的钨的含量（ppm）

岩体名称	第一阶段	第二阶段	第三阶段
江西 455 岩体	7.0	8.0	70
江西 487 岩体	100	100	360
湖南 D 岩体	50	69	103

酸性岩中钨的丰度比超基性岩和基性岩高，因此钨矿床主要与花岗岩有关。

钨在花岗岩中的分布，在时间上从老到新趋向递增。以华南地区为例(表 5-4)，在燕山期花岗岩中钨的含量达到最高，同时钨的含量变化明显增大，可从小于 1 ppm 到大于 1000ppm。在华南，同期多阶段岩体普遍发育，而钨和其它稀有元素的矿化往往与晚阶段的小岩体有关。表 5-5 为几个多阶段成矿岩体中钨的富集情况。

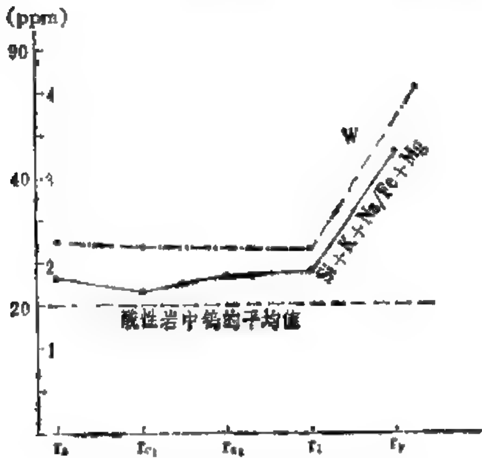


图 5-1　不同时代花岗岩中钨与造岩元素的含量变化曲线

各时代花岗岩中钨的含量变化与岩石 SiO_2、Na_2O 含量的增加和 CaO、MgO、ΣFe 的降低趋势相一致(图 5-1)。燕山期花岗岩中钨的明显富集与该时代钨的矿化高潮密切相关。在世界范围内，各时代花岗岩中钨的含量分布情况与华南相似。世界上的钨矿床在时间分布上来说，前寒武纪很少，加里东期出现钨的矿化，燕山期是钨的主要矿化时代，其次是第三纪，与钨在花岗岩中含量的时间演化一致。

表 5-6 世界一些地区花岗岩中钨的平均含量

花岗岩产地	平均钨含量(ppm)	资料来源
苏联花岗岩	2.4	维诺格拉多夫，1958
北美花岗岩	1.6	桑德尔，1946
非洲花岗岩	1.3	桑德尔，1946
日本花岗岩	2.0	科日达，1956
乌干达花岗岩	1.4	杰弗里，1959
中国华南花岗岩	3.44	中国科学院贵阳地球化学研究所，1979
世界花岗岩平均	1.5	维诺格拉多夫，1962。

在空间上，花岗岩中钨的含量分布也是不均匀的。表 5-6 表明，华南富钨的地球化学区内，花岗岩中钨的平均含量高出世界花岗岩中平均值的 2 倍多。在华南地区，钨的分布也是不均匀的。钨矿稀少地区的花岗岩中钨的平均含量仅为 1ppm 左右，而在赣南钨矿产区，燕山早期花岗岩中平均含钨高达 84.31ppm。与矿化有关的浅色白云母钠长石花岗岩竟高达数百 ppm（中国科学院贵阳地球化学研究所，1979）。在华南地区，凡与成矿有关的花岗岩中钨的含量均比世界花岗岩的平均值高出数倍，数十倍，乃至数百倍。钨矿化与花岗岩中钨的含量有密切关系。因此，钨含量的区域性差异是造成钨矿床在区域上分布不均匀的重要因素。

在成因上，与钨矿化有关的花岗岩主要属改造型成因系列（Sr^{86}/Sr^{87} 为 0.719～0.741），它们是在陆壳范围内，经过多次花岗岩化和选择性熔融作用导致陆壳物质的分异演化而形成。花岗岩中钨的含量取决于地槽沉积物中成矿元素的丰度，内生钨矿床的成矿作用是在基底构造层中高丰度钨的地球化学背景上进行的。

同熔型成因系列花岗岩（Sr^{86}/Sr^{87} 为 0.705—0.710）中钨的含量较低，钨矿化很少，仅在混染了钨丰度高的硅-铝层地壳时才发育钨矿化。表 5-7 为华南地区不同成因系列花岗岩类中钨的分布。

表 5-7 华南不同成因系列花岗岩类钨的平均含量

花岗岩类的成因系列		岩体数	样品数	平均含量(ppm)
改造型	原地半原地交代花岗岩	19	300	1.86
	侵入的再生、重熔花岗岩			7.0
同熔型		13	188	1.40

岩浆阶段钨很少形成独立矿物，仅在钨含量较高（>0.01%）的花岗岩中有少量钨锰铁矿或钙钨矿析出。它主要富集在液相中或以类质同象形式进入造岩矿物和副矿物晶格。表 5-8 为一些单矿物中的钨含量。从中可见，在主要造岩矿物中白云母和锂云母含钨最高，其次为黑云母和斜长石，而钾长石和石英的钨含量均低于岩石平均含量。尽管副矿物中钨的绝对含量很高，但由于它们占岩石的比例甚少，全岩中仅有 1—3% 的钨含于副矿物中。

表 5-8 某些造岩矿物和副矿物中钨的含量 (ppm)

矿 物	样品数/岩体数	平均含量	资料来源	矿 物	含量范围	资料来源
黑云母	9/9	4	中国科学院贵阳地球化学研究所，1979	细晶石	9800 30200	中国科学院贵阳地球化学研究所，1979
白云母	3/3	95.9		锡 石	1000—2200	
锂云母	1/1	101.5		钛铁矿	0.7—56	杰弗里，1959
斜长石	13/9	3.4		金红石	4—2000	英儿，1959
钾长石	9/8	1.74		磁铁矿	1.8 1.9	迪卡特，1966
石 英	13/10	1.32		赤铁矿	3.7—35.7	迪卡特，1966
铌铁矿	24/7	19500		榍 石	7.4—78	斯图金尼科娃

由于钨趋于集中在液相中，因此晚阶段小岩体和岩体顶部钨的含量明显增高，在此过程中富含挥发分岩浆的结晶分凝作用、退化沸腾作用和射气分离作用等是促使钨从岩浆中分离出来的重要因素。

花岗岩蚀变作用是产生大规模钨矿化的前奏，是粒间流体（熔体、气热相和水热相）不断交代先成固相矿物的过程。与钨（Nb、Ta、Be、Sn 等）矿有关的许多岩体都自下而上、从早到晚不同程度地发育了钾长石化→钠长石化→云英岩化和浅色白云母化、萤石化蚀变，在钙质围岩条件下则产生夕卡岩化。早期钾长石化交代常呈面型分布于岩体深部，由于钾长石中钨的含量较低，钾质交代的结果使钨进入粒间气、热相向上部集中。在钠长石化和云英岩化蚀变中钨的含量不断增高，在富云英云母岩中产生富集。有关计算表明，一立方公里的花岗岩经钾化可释放出 45000 吨的 WO_3，对后期成矿具重要意义。应当指出，并非所有钾长石化花岗岩都含钨较低，尤其是发育在上部的、晚期的钾长石化岩石常含较高的钨。这可能主要与粒间熔融体和溶液之间的分离不完全以及富钨溶液的叠加作用有关。

根据目前的认识，钨在热液中的可能搬运形式主要有以下几种：

1）在酸性条件下以卤化物、氧卤化物及其络阴离子形式迁移（如 WF_6、WCl_6、$[WO_2F_4]^{2-}$、$[WO_3F_3]^{2-}$、WO_2Cl_2，$WOCl_4$ 等）。

2）在酸性条件下形成钨的同多酸（如 $H_6W_6O_{21}$ 等）、杂多酸（如 $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$、$H_3[P(W_3O_{10})_4]$ 和 $H_3[Sb(W_3O_{10})_4]$ 等）。

3）在弱酸-碱性条件下以钨酸及其盐或单体钨酸根形式迁移（如 H_2WO_4、$Na_2[WO_4]$ 和 $[WO_4]^{2-}$ 等）。

4）在富硫碱性条件下呈硫代钨酸盐形式迁移（如 Na_2WS_4）。

此外，在化学上，钨在还原的高温条件下能生成挥发性很强的羰基络合物 $W(CO)_6$。

有关实验、热力学数据和反应平衡常数表明，由于钨的简单卤化物或氧卤化物在水热条件下极易水解：$WF_6 + 3H_2O \longrightarrow WO_3 + 6HF$，因此在热液中钨呈该类化合物迁移的可能性不大。实验证明，在富含 K、F 的成矿热液中，$K_2[WO_2F_4]$ 是钨的可能搬运形式。这对于和云英岩化、黄玉化夕卡岩化有关的钨矿床具有较为普遍的意义。

当成矿溶液酸度较高、温度较低时，WO_4^{2-} 可发生放热的聚合反应，形成同多酸络合物：

$[WO_4]^{2-} \longrightarrow H[WO_4]^{1-} \longrightarrow H[W_6O_{21}]^{5-} \longrightarrow H_2[W_{12}O_{40}]^{6-}$。当 pH 增大，氧分压降低、温度升高时可发生相反的过程。

很多元素都可作为钨杂多酸的中心离子，其中许多是钨矿床中的常见伴生元素。在硅、磷和锑等离子存在时，$H_4[Si(W_3O_{10})_4]$、$H_3[P(W_3O_{10})_4]$ 和 $H_3[Sb(W_3O_{10})_4]$ 能在酸性溶液中与 Fe^{2+}、Ca^{2+}、Mn^{2+} 稳定共存于 200℃、20 个大气压的体系中，其稳定性随压力增加而增大，直至 250—300℃ 依然稳定（贡特拉契等，1972）。根据钨杂多酸的稳定域和热液矿床的矿物共生组合，它可能是成矿热液尤其是中、低温热液中钨的重要搬运形式。

在热水溶液中，H_2WO_4、HWO_4^{1-} 和 WO_4^{2-} 的稳定性与溶液 pH 值和温度有直接联系。从图 5-2 中可见，随温度增高，它们稳定域的 pH 值也增大，在同一温度下，随着 pH 值降低，H_2WO_4、HWO_4^{1-} 和 WO_4^{2-} 稳定性依次减小。然而，有的研究者认为 H_2WO_4 不能在热液中稳定运移（布雷兹卡里，1972）。

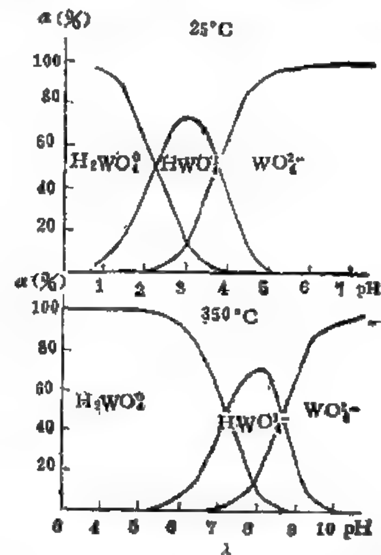


图 5-2 钨在热液中的存在形式与介质 pH 值、温度之间的关系（据 Г. Ф. 伊瓦诺娃，1968）

当溶液处于还原的碱性环境和硫逸度较高时，H_2S 和 Na_2WO_4 反应可形成易溶的硫代钨酸钠迁移，即：$Na_2WO_4 + 4H_2S \rightleftharpoons Na_2WS_4 + 4H_2O$。此外，成矿实验还揭示了 CO_2 及其化合物对钨的迁移起重要作用（刘英俊等，1981）。在黑钨矿溶解实验中，含碳酸盐的水溶液使矿物溶解度大幅度增加。由于在高温高压的热液中，高浓度的 CO_2 不仅使钨在溶液中含量增高，也能使 Fe^{2+}、Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 等沉淀剂在溶液中保持稳定，因此，CO_2 对钨的迁移具有重要意义。

钨的化学性质，野外地质观察和室内模拟实验都表明，由于钨具有形成多种易溶化合物的特征，因此在成矿过程中可以以多种形式迁移。在不同类型矿床以及同一矿床不同矿化阶段中，这些形式中的任何一种由于成矿介质的演化，因此可能被另一种形式取代。

钨矿物的矿化沉淀，实际上是上述各种络合物因温度、压力降低，络合物配体（主要是矿化剂元素）从溶液中逸出，络合物产生分解的过程。对大量钨矿床的矿物组合的研究一致显示，在钨的成矿过程中，从早到晚矿物组合均按硅酸盐→氧化物、钨酸盐→硫化物→碳酸盐序列变化。华南部分钨矿石英中包裹体测温和气、液相成分测定表明，含钨石英脉从早到晚溶液中一般 K、Na、Cl、S、CO_3^{2-}、CO_2成分增加，F（有时 CO）降低，温度不断降低，这反映了钨的大量矿化沉淀基本发生在成矿介质温度降低，pH 值增高，氧、硫逸度增高，氟降低的条件下。钨矿物合成实验则表明（刘英俊等，1981），钨锰铁矿的生成温度为 200—450℃，pH 值为 5—10，当 pH 值较低、压力较高时，对生成富铁的钨锰铁矿有利，反之，形成的钨锰铁矿含锰较高；钙钨矿在温度为 200—350℃、中偏碱性条件下生成，温度升高对钙钨矿沉淀不利。此外，实验还发现（贡特拉契等，1960），在 25℃ 时，向含一定量 Fe^{2+}、Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子的钨硅杂多酸溶液中滴入 NaOH 使其中和，在 pH = 5.9 时沉淀出铁钨矿，pH = 6.7 时沉淀出锰钨矿，pH = 7.3 时沉淀出钙钨矿。只有当成矿溶

液中 Fe^{2+}、Mn^{2+}、Ca^{2+} 离子和 WO_4^{2-} 离子的活度积大于钨矿物的溶度积时才能生成沉淀。研究证实，钨矿物的溶度积按 $FeWO_4 > MnWO_4 > CaWO_4$ 序列增高。从以上实验结果可见，钨锰铁矿的生成一般早于钙钨矿，前者的沉淀酸度和温度高于后者，这和与实际矿床中它们的产出关系完全一致——钙钨矿常晚于钨锰铁矿，并且钙钨矿常和硫化物共生交代钨锰铁矿。

钨的沉淀形式主要取决于热液中 Fe^{2+}、Mn^{2+}、Ca^{2+} 沉淀剂的相对浓度。例如与钨矿有关的大多数岩体属低钙花岗岩，若围岩也是含钙很低的硅铝质岩石时，主要沉淀出钨锰铁矿。夕卡岩型钙钨矿沉淀时的钙质来源主要由早期夕卡岩矿物的水化脱钙作用提供，当成矿溶液具有较高的 CO_2 含量时，钙可与 WO_4^{2-} 共同迁移，直至压力降低造成 CO_2 释放才形成钙钨矿沉淀。斜长石的绢云母化也是一种水化脱钙过程，析出的钙质在富氟条件下可形成萤石，在富 WO_4^{2-} 环境中则形成钙钨矿。

三、表生作用中钨的地球化学

由于钨矿层控理论日益受到重视，因此近年来我国对钨的表生地球化学研究有较大的进展。

钨在风化作用中的行为主要取决于地形、气候和硫化物的伴生情况。由于钨锰铁矿和钙钨矿具难溶性，化学稳定性、高密度和发育的解理，加之矿石产地往往地形陡峻，因此它们多以机械风化为主。

在钨矿物与硫化物伴生时，硫化物氧化生成的硫酸水对钨矿物有溶蚀作用。据热力学计算，在酸性条件下能发生以下反应：



$$MeWO_4 + 2H^{1+} \rightleftharpoons Me^{2+} + WO_3 + H_2O。$$

Me^{2+} 可以是 Ca^{2+}、Mn^{2+} 或 Fe^{2+}，$WO_3 + H_2O$ 则相当于钨华。计算表明，在近于中性的溶液中，钙钨矿明显向钨华转变，锰钨矿在弱酸性溶液中发生蚀变，而铁钨矿要到 $pH = 2$ 或 3 时才变为钨华。由于钙钨矿具有相对较高的溶度积，因此通常比钨锰铁矿更易受溶蚀。在该过程中也能形成水钨华和高铁钨华，当 Pb、Cu 存在时则可生成钨铅矿或铜钨华。在酸的溶蚀下部分钨可以 HWO_4^{-} 或钨硅杂多酸形式进入溶液。

在风化作用中，钨由于残集和吸附作用可发生一定程度的富集，尤其在含钨的夕卡岩矿床氧化带中表现得尤为明显，可能主要呈吸附状态存在于富铁锰质的粘土中。钨矿次生晕研究表明，与基岩相比，钨在土壤中略有富集，有向细粒碎屑集中的趋势。

机械搬运是钨在表生带中最明显的迁移方式。但由于钨矿物比重大、解理发育、性脆、易成细屑等特征，因此增大和地表水的接触面积产生蚀变和溶蚀，使它们不可能呈单矿物形式在地表长距离搬运。在华南地区，钨的机械搬运距离一般不超过 5—6 公里。

次生矿物的形成促进了钨在地表水中的溶解。由于在水介质 pH 值高于 4.5 时，钨华易于溶蚀，反应过程为 $WO_3 + H_2O \rightleftharpoons WO_4^{2-} + 2H^{1+}$，因此当矿床氧化带的酸性水被环境中和或水溶液中出现碱金属硫酸盐时，钨则呈络阴离子或碱金属钨酸盐进入溶液。当钙离子浓度增高时复而形成次生的钨酸钙沉淀。此外，因为许多胶体对溶液中的钨也有明显的吸附能力，所以钨不能在溶液中进行远距离迁移，以致于海水中钨的含量极低，平均仅为 0.0001ppb。

研究表明，由于钨矿的化学风化产物——细末与粉砂、粘土等土壤最细颗粒混合吸附在一起，在冲积过程中可被运移几公里到几十公里之遥（瓦拉莫夫，1970），因此，吸附作用对于钨的表生迁移具有较大的意义。

表 5-9 钨在主要类型沉积岩中的含量（ppm）

页 岩（涂和魏）	页岩+粘土（维）	砂 岩（涂和魏）	碳酸盐（涂和魏）	深海沉积碳酸盐（涂和魏）	粘 土（涂和魏）
1.8	2	1.6	0.6	0.n	n

钨在沉积岩中的含量按碳酸盐岩类、砂质碎屑岩、泥质碎屑岩次序增高（表 5-9）。此外，沉积岩中钨的含量也取决于岩石中铁、锰和碳质的含量。富含这些物质的沉积岩中钨的含量往往明显偏高。实验表明（刘英俊等，1981），在表生条件下，Fe、Mn 和碳质沉积物对溶液中的钨有很强的吸附能力，随溶液的 pH 值降低，吸附率增高。在短时间内含钨为 160ppb 的水溶液中一半以上的钨可被这些物质吸附，同时，富含 Fe、Mn 和碳质的沉积物中钨的含量可增高 1—8 倍。这表明，吸附作用是对钨在表生作用中富集的有效过程。

华南地区大面积的地层地球化学研究揭示，沉积地层中钨的含量在时空分布上具有明显的不均匀性和继承性，存在有不同时代的含钨层位，目前已确立的有：

1）元古界优地槽火山碎屑沉积中的含钨建造，主要分布于我国江南地背斜构造带外侧的赣北双桥山群以及可能与之相当的湘西冷家溪群和板溪群。前者地层中少数样品含 WO_3 可达 0.18%，在人工重砂中含白钨矿 553g/T，后者马底驿组在湘西为著名 W-Sb-Au 矿床的主要含矿层位。

2）震旦系-寒武系地槽型陆源碎屑-火山沉积和碳酸盐沉积含钨建造，主要分布于加里东褶皱区，特别是江西境内，位于元古界含钨建造的东南侧。在万安的寒武系底部火山碎屑岩人工重砂中见有钨锰铁矿，崇义下寒武统石煤层中钨的含量可达 0.002—0.005%以及寒武系上部砂泥质及含钙夹层中多处产出的似层状"似夕卡岩"型白钨矿床。

3）泥盆系陆源碎屑-火山沉积和碳酸盐沉积含钨建造，主要分布于广西泥盆系下统莲花山组。在广东、湖南则主要位于中或上泥盆统东岗岭组、棋子桥组和佘田桥组，这里均有沉积-再造型钨矿的形成。该含钨建造在江西也有少量发育，但未形成工业矿化。

4）石炭系滨海-沼泽碎屑沉积和火山沉积含钨建造，位于赣东-闽西-浙西的海西-印支凹陷内，在下石炭统梓山组和中石炭统黄龙组中钨的含量较高，已发现有沉积-再造钨矿床。

此外，由于分布于粤东南燕山期构造带内的 T—J_1 地层初步研究也表明可能存在富钨的原始层位。因此，华南现知的含钨建造是多时代的，它们在时空上表现为由 NW⟶SE 相递演进的趋向，与中国东部陆壳的发展推移方向一致。

根据含钨建造中钨的物质来源和形成机制，可分为原始含钨建造和衍生含钨建造。前者钨的来源主要是由地球演化的早期不均一地幔的分异作用，通过优地槽的火山喷发向地壳表层提供。原始含钨建造在成分上以富含火山物质为特点，在空间上局限于古老的结晶基底，在时间上以元古代和早古生代为形成高潮。而衍生含钨建造则由原始含钨建造的风化剥蚀以及穿过基底原始含钨建造的火山活动、岩浆侵入等作用提供钨的来源。这

类建造在成分上均以陆源碎屑为主，在空间上多分布于古陆周围，在时间上则以古生代最为重要。在这些含钨建造中钨的背景含量一般为地壳克拉克值的十倍或数十倍以上。

在华南，钨在非矿化粗细碎屑沉积物中的分配量主要取决于蚀源区钨的丰度以及机械风化和化学风化的相对强度。例如江西南部黄沙-盘古山矿田加里东基底构造层中泥、板岩中钨的平均含量与砂岩的含量比值大于1，而在上部古生界盖层内则小于1。这种变化可能是由于加里东运动使基底地层强烈抬升，从而使机械风化加剧所致。在华南其它构造旋迴之间也存在类似现象。

四、变质作用中钨的地球化学

世界变质岩中钨的含量资料很少。表5-10为目前已知的代表性数据。其中我国华南地区是一个钨的高背景区，只能代表该区域变质岩的钨的平均含量，它们大部属于含钨建造的样品。

表5-10　一些变质岩中钨的平均含量（ppm）

岩性	样品数	平均含量	取样地区	资料来源	备注
板岩	13	11.36	华南赣北	冶金部南岭钨矿专题组，1980	属双桥山群
千枚岩	9	12.68	华南赣北		
	19	4.7	乌干达	杰弗里，1959	高含量已去除
片岩	11	16.53	华南赣北	南岭钨矿专题组，1980	属双桥山群
	33	1—25	新西兰	威尔逊等，1944	
		2.6	印度、乌干达	迪卡特，1967；杰弗里，1959	
大理岩	3	0.7	乌干达	杰弗里，1959	0.5—0.8ppm
		0.4	印度	迪卡特，1967	
变质基性岩		6.8	印度	迪卡特，1967	

值得注意的是：杰弗里和迪卡特所测定的岩石几乎都属寒武系。结合华南地区寒武系中的含钨建造可见，在地壳演化早期的地层中，富集钨的现象并非仅局限于华南地区。该表还显示，印度钨矿产区的变质基性岩中钨的含量比一般基性岩高出数倍。根据元古代、早古生代变质岩系中层控钨矿的广泛发育以及基性岩中钨丰度分布的数据看来，与地幔物质有关的基性岩中钨的含量高低与喷发时代和所在的区域地质背景有关，它反映了原始含钨建造在地球演化的早期具有世界规模分布的征象。

华南地区变质岩类中钨的定量分析数据表明，在前进变质作用的低级阶段，钨就可能产生活化转移，趋于在变质程度稍高的片岩中富集，在某些片岩中钨高达80ppm。为华南赣北双桥山群变质岩类中钨的变化情况。随着变质作用的继续增强，在混合岩化和花岗岩化过程中，钨明显贫化（表5-11）。此外，随着变质程度加深，原来比较均匀分布在岩石中的钨在变生溶液和花岗岩化作用影响下产生再分布和局部富集，使钨在岩石中的分布变得越加不均匀，表现在其含量的均方差和变化系数在片岩和花岗岩类岩石中明显增高。

表 5-11 江西武功山混合岩各相带中钨的含量

变质程度	岩相带	钨的光谱定量分析 (ppm)
花岗岩化 由浅到深 ↓	部分混合岩带	未测
	条带状混合岩带	2.61
	眼球状混合岩带	1.62
	花岗质混合岩带	0.39

含钨建造通过一定的变质改造作用可以使钨形成工业性富集。例如我国湘西沃溪层控 W-Sb-Au 矿床的钙钨矿化，严格受板溪群马底驿组紫红色板岩和碳酸盐透镜体控制。古地理分析和地层微量元素含量对比表明，马底驿组蚀源区位于矿区西南方向的冷家溪群优地槽复理石建造古岛弧-仙鹅抱蛋古隆起区，马底驿组本身也含有凝灰质板岩。马底驿组紫红色板岩在各类岩石中钨的含量最高。 95 个地层样品的多元素逐步回归分析表明，地层中钨的含量与锑和铋之间呈显著正相关，指示了它们是在同一时期、同一个地质作用影响下加入到沉积物中的可能性。有关资料表明（马契尔，1972），钨、锑、铋（以及 Hg、Au、Ag、As 等）组合的分布具有世界性意义，它们大都沿古老的线性大地构造单元分布，在成因上和基性火山作用及其富碱金属的酸性分异物有关。因此这应属于原始含钨建造。

矿田内大范围的系统剖面取样分析结果显示，控矿紫红色板岩中成矿元素的含量与矿化位置有一定关系：锑矿化区内的板岩中锑的含量竟比矿化不利地段的板岩中锑的含量低一个数量级，而板岩中钨的含量变化则相反，在矿化强烈部位的岩石中钨的含量则升高。这表明在变质作用期间，锑远比钨活动性强，在变生溶液作用下可产生大规模迁移，以致于锑矿化较强部位围岩中锑大幅度降低。而钨的迁移则很有限，仅在高背景部位形成矿化。

在世界其它地区也已发现了众多的、以往未曾注意到的沉积-变质改造钨矿，广泛分布于欧洲、非洲、北美洲、拉丁美洲和苏联远东地区等，总之，凡是有钨矿床集中发育的地区，附近大多已有发现。它们的特点是以细粒浸染状白钨矿为主，品位低，与花岗岩无关，受变质基性火山岩层和区域变质作用及碳质岩层（石墨化）控制。在微量元素上（Sb、Hg、W、Be、Bi、Ag、Au、Cu 等元素），含量明显高于克拉克值，在空间上，多位于古陆和地盾的优地槽建造中，时间上，大多集中在前寒武纪和早古生代。这些特征与前述原始含钨建造的特点是一致的。

综上所述，富钨地球化学区的形成和钨矿床的集中产出是经历了漫长、复杂的地质地球化学作用过程的，该过程和地壳发育成长史以及相应的花岗岩成岩演化史密切相关。钨元素的分布演化和聚集成矿作用可概括为以下三个阶段：

1）钨在地壳形成的早期，由不均一地幔的分异作用，以优地槽早期火山喷发的形式在地壳上部形成原始含钨建造，随着地幔中钨亏损的加剧，原始含钨建造的形成渐告结束，从而使其具有明显的层控和时控特征。由于在区域构造活动的支配下，剥蚀-沉积作用以及岩浆作用使钨在某些层位中的陆源碎屑中形成继承性衍生含钨建造。因此，地层中钨的背景含量决定了区域成矿作用中的基础物质来源。

2）区域变质作用、混合岩化和多旋迴多阶段的花岗岩化作用，不断改造硅铝质陆壳，钨和其它亲氧元素（Nb、Ta、Sn、Be 等）逐渐向上层集中，并由于多次选择性熔融和分异，在晚阶段花岗岩的小岩体中产生富集，因此为钨的矿化基本奠定了物质和能量基础。

3）成矿岩体的多期蚀变作用促使钨产生活化转移，富集在岩体顶部或外接触带而形成工业性矿化。由于成矿溶液的化学组分、围岩性质、蚀变作用、矿化阶段和钨的物质来源的不同，因此终于形成了具有不同矿物组合和不同矿床类型的工业矿体。

第二节　锡

锡位于元素周期表第五周期第四族，它有 10 个稳定同位素，它们的相对百分含量如表 5-12。

表 5-12　锡的同位素相对百分含量

同位素 / 含量	Sn^{114}	Sn^{115}	Sn^{116}	Sn^{117}	Sn^{118}	Sn^{119}	Sn^{120}	Sn^{122}	Sn^{124}	Sn^{112}
%	0.66	0.35	14.30	7.61	24.03	8.58	32.85	4.72	5.94	0.96

一、锡的地球化学特征

锡的主要地球化学参数如表 5-13。

表 5-13　锡的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子密度（克/厘米³）	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Sn	50	118.69	16.3	7.28	231.91	2260	$5s^25p^2$	1.7(+2) 1.9(+4)	2
地球化学电价	**原子半径[Å(12配位)]**	**共价半径(Å)**	**离子半径[Å(6配位)]**	**电离势(电子伏特)**	**还原电位(伏特)**			**离子电位**	**EK 值**
2+，4+	1.405	1.41	0.93 (+2) 0.71 (+4)	7.342	$Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$，0.15			5.63 (+4) 2.15 (+2)	7.90(+4)

由于锡的电子构型中价电子排列为 s^2p^2，决定了锡有 2 + 和 4 + 价氧化态的存在。Sn^{4+} 所形成的化合物主要是共键价，非金属性也高于 2+ 价态。因此，Sn^{4+} 能形成复杂络阴离子。

萨杰茨基-卡尔多什（1952）把锡划为亲氧-亲铜元素，而戈尔德施密特根据他对陨石中锡的含量的研究资料，认为锡属亲铁元素（1954）。事实上，锡具有亲氧、亲铁、亲硫的三重性，只是在不同的物理化学条件下，显示不同的化学亲合力。在氧化环境中锡优先形成 SnO_2；而在还原富硫的环境中锡显示其亲硫性，形成黝锡矿、硫锡矿等；而在还原的基性和超基性的岩浆中，锡与铂族元素形成金属互化物：锡铂矿、锡钯矿、表现为亲铁性。

一般说来锡以亲氧性为最强。

由于六次配位的Sn^{4+}离子半径(0.77 Å),同六次配位的Fe^{3+}(0.73 Å)、Mg^{2+}(0.80 Å)、Ti^{4+} (0.69 Å)、Nb^{5+}、Ta^{5+} (0.72 Å)、W^{6+} (0.68 Å)、Al^{3+} (0.61 Å) 等元素的离子半径相近似,因此,它们之间可以类质同象替代,形成固定的共生组合关系。在硅酸盐中锡主要替代 Fe、Mg 而进入铁镁硅酸盐矿物的晶格,特别优先富集于黑云母中。Sn^{4+} 能进入钛的矿物(钛铁矿、榍石等)晶格置换 Ti^{4+},其中榍石锡的最高含量达 10% 以上。Sn^{4+} 与 Nb^{5+}、Ta^{5+} 可以类质同象形成象钽锡石类的矿物。此外,锡可以进入刚玉替代铝形成锡铝石。由于 Sn^{2+} (1.30 Å) 与 Pb^{2+} (1.26 Å) 的离子半径相近,彼此可以类质同象形成辉锑锡铅矿。

锡还可以形成锡的超显微矿物颗粒包裹于载体矿物之中。据研究,在夕卡岩型的铁矿石中存在十分少见的锡矿物微包裹体:羟锡锰矿 (wickmanite) $MnSn(OH)_6$ 和羟锡镁矿 (schoenfliesite) $MgSn(OH)_6$,有时还出现 Mn-羟锡镁矿 (Mefedow, E. I. 等, 1977)。当锡的矿物含量高时可形成 Fe-Sn 建造型的矿床。例如我国辽宁什克滕旗黄岗铁锡矿床,铁矿石中锡的含量为 0.221%,在蚀变围岩中的石榴石、角闪石、辉石等硅酸盐矿物的集合体中高达 0.635%。许多分析资料表明,在夕卡岩矿物中以钙铁榴石含锡最高*,含锡量一般变化在 0.15—0.4% 之间,高者达 1% 以上;绿帘石次之,锡的含量在 0.3% 左右;透辉石含锡的量最低,为 0.04% 左右。

目前已知的锡矿物有 30 种以上,依阴离子团的性质和键性大致可分为八类:自然锡(有三种变态,即 α-Sn、β-Sn 和 γ-Sn)、金属互化物、氧化物、硫化物及硫酸盐、硅酸盐、硼酸盐、钽酸盐。主要的工业矿物是锡石 (SnO_2)、黝锡矿 [$Cu(As、Sn、V)S_4$]、钽锡石 $SnTa_2O_7$ 等。

锡的宇宙原子丰度为 0.013 原子(标准: Si = 10^6 原子), log Sn = 3.6(H. 修斯, C. M. 阿伦, 1973)。据戈尔德施密特对陨石的测定,硅酸盐相中含锡为 5 ppm、陨硫铁中为 15 ppm、镍铁相中为 100ppm。地球及其各层圈中锡的丰度如表 5-14。

表 5-14 锡在地球及其各层圈中的丰度 (ppm)

(黎彤, 1976)

地　球	地　壳	上地幔	下地幔	地　核
2.2	1.7	0.8	0.5	70

可见,锡在地壳中的丰度相当于地幔的两倍多,这表明随着地幔的分异作用,锡逐渐向 Si-Al 质成分高的上部地壳聚集,反映了锡的亲氧性。而地核中锡的丰度相当于地壳的 40 倍,显示了锡亲铁性的一面。

锡在月岩和月壤中的平均含量(表 5-15)近似于地幔岩的丰度。

表 5-15 月岩和月壤中锡的含量 (ppm)

高　地 玄武岩	低K佛拉摩洛 玄武岩	绿色玻璃	阿波罗-16 月壤	月球-20 玄武岩	月球-20 表土
0.67	0.4	0.12	0.12	2.3	3

* 据湖南省冶金地质研究所和云南个旧锡矿勘探队资料,1978。

二、内生作用中锡的地球化学

（一）岩浆作用中锡的地球化学

由于锡具有强的亲氧性，在各类岩浆岩中其含量明显地在酸性岩中增高（表 5-16），并造成锡与酸性岩具有密切的成矿专属性。现有锶的同位素数据表明，与锡矿化有关的花岗岩主要是由地壳衍生而来的，这就意味着锡的成矿母岩是由已经富集了锡的硅铝层的改造（花岗岩化、重熔或再生岩浆）而形成的。锡矿床主要产在活动板块边缘内侧的大陆部分，恰好证实了这一点。例如，我国华南富锡的地球化学区（花岗岩中锡的丰度值为32ppm）分布在浙、闽、粤沿海以外的江南地背斜以南的广大地区。但是，也有些锡矿如玻利维亚分布在板块的边缘，形成火山岩型和斑岩型锡矿（岩性从流纹岩—英安岩—石英斑石）。其成矿物质可能来自下部地壳或上地幔。

表 5-16　各类岩浆岩中锡的丰度（ppm）

（据涂里干、魏德波尔，1961，维诺格拉多夫，1962）

超基性岩（纯橄榄岩）	基性岩（玄武岩）	中性岩		酸性岩		
		正长岩（涂和魏）	闪长岩（维氏）	富钙（涂和魏）	贫钙（涂和魏）	花岗岩（维氏）
0.5	1.5	0	—	1.5	3	3

锡在不同时代花岗岩中的演化，由老到新随着岩石酸性组分的增高而有增加的趋势（表 5-17）。变异系数（CV）也随时代由老到新而增大。这表明在华南花岗岩演化的后期不仅锡的含量增加，而且分布也趋于不均匀。这是华南燕山期花岗岩锡矿化的重要的地球化学因素之一。

表 5-17　华南不同时代花岗岩中锡的含量

岩体时代	岩体数	样品数	平均含量（ppm）	富集系数（K）	变异系数[（CV）%]
东安期	2	4	5	1.67	
雪峰期	3	32	7.2	2.40	8.7
加里东早期	5	29	4.6	1.53	
加里东晚期	4	33	11.2	3.73	38.3
海西-印支期	2	34	8.5	2.83	14.3
燕山早期	9	50	22.9	7.60	45.5
燕山晚期	4	27	19.4	6.47	39.6

锡在花岗岩的各种造岩矿物中的分配，十分明显的集中在黑云母中，通常情况下石英、长石中锡的含量很低（表 5-18）。平衡计算表明，花岗岩中 80—90% 的锡富集于黑云母中（个旧锡矿地质勘探队、巴尔苏科夫等）。黑云母既是锡的荷带矿物，又是锡的富集矿物。因此，与锡矿相关的花岗岩，锡的异常含量可以从黑云母锡的高含量反映出来。

表 5-18 某些花岗岩体中主要造岩矿物中锡的含量（ppm）

岩体名称	岩石类型	黑云母	长石	石英
江西西华山	细粒黑云母花岗岩	33	11	<1
	粗粒黑云母花岗岩	46	5	<1
湖南邓埠仙	斑状黑云母花岗岩	51	<1	—
黄沙坪	花岗斑岩	600	15.6	8.2

据 B. Л. 巴尔苏科夫报道，含锡花岗岩的黑云母中锡的含量变化在 80—100 和 300—400ppm 之间；而不含锡矿的花岗岩，黑云母中锡的含量一般不超过 30—50ppm。我国个旧锡矿花岗岩的黑云母中锡的含量高达 700—930ppm，白云母中锡的含量为 100—520 ppm。另据阿仑斯与李本堡(1950)报道，西南非洲邻近的锡矿脉的伟晶岩脉中的云母，锡的含量比无矿地区同类岩脉中的云母高十倍至百倍。所以，黑云母中锡的高含量可作为判别锡矿化花岗岩的标志。重液分离和锡的物相分析证明了锡在黑云母中主要以类质同象的形式存在。其置换可能按： $Li + Sn^{4+} \longrightarrow Mg^{2+} + Fe^{3+}$ 的方式进行。

鉴于以上含矿岩体黑云母中锡的含量较高的事实，有人认为锡矿化与黑云母中锡的释放有关。华南花岗岩的研究表明，在碱质交代过程中，许多稀有元素(包括锡)的载体矿物：黑云母、角闪石、斜长石等，被杂质容量小的"清洁矿物"(如钾、钠长石、石英等)取代，导致稀有元素浸出发生活化转移。德米特列夫等发现，当含黑云母的岩花岗碱性增高时，锡易于被热液带出，而拉延根（1964）则认为锡的释放与酸性介质有关。但也有不少研究者认为：锡石在花岗岩中的富集与岩浆结晶分馏作用有关。由于在岩体顶部挥发分高度集中，因此含锡络合物往往集聚在上部发生水解而沉淀。在这一过程中，锡直接从晚期富 Rb、Sn、Li、F 和 B 的蒸汽相中析出，而不是由黑云母的淋滤获得（D. I. 格罗夫斯等，1978）。锡的分离结晶的分配系数为 0.0—0.2（里阿布奇科夫，1975），因此锡在岩浆结晶作用过程中，具有明显向液相集中的能力。

最近萨特兰（Sattran）和科勒明斯基(1970)用科勒-拉兹方法来研究世界含锡花岗岩的岩石化学特征。科勒-拉兹方法的三个参数，表达了一定矿物中 Si 和阳离子的原子百分数的分布。Qz = 自由 Si（有石英产出），F = Na、K 和 Ca（在长石中），fm = 铁、镁阳离子和 Ca（在云母、角闪石、辉石中）。利用这些参数（Qz、F、fm）可绘制出表示矿化区间的演化图 5-3。

从图中可以看出 Sn 和 W 矿床位于 Qz 指数 60—70%的区间。通过塔斯曼地槽的数百个样品投影，与锡矿共生的岩体绝大部分(约 80%)同样落在分异图解中"Qz 指数"界于 60—70% 的区间。同时 F 和 fm 指数分别为 20—25% 和 5—15%。M. 斯坦普罗克(1970)提出了 SiO_2-$CaO + MgO + FeO$-$Na_2O + K_2O + Al_2O_3$ 三元坐标图来确定锡矿化花岗岩场（图 5-4）(只有少数几个点不是落在锡矿化场范围内)。此外，J. H. 拉延冈(1964) 用 Na + K-Fe-Mg 和 Na-K-Ca 的三元坐标图，也较为清晰地把锡矿化花岗岩和不含锡的花岗岩区分开来。所有这些图解都反映了一个事实，就是与锡矿化有关的岩石、岩石化学成分是富硅、富钾(钠)，贫铁、镁、钙离子的超酸性淡色花岗岩及其石英二长岩的浅色变种。

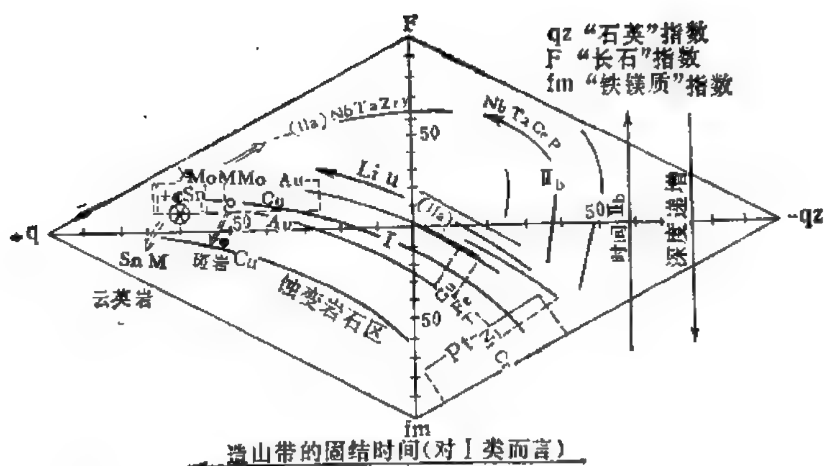


图 5-3　科勒-拉兹矿化区间演化图(据 W. R. 赫斯普 1974)

Ⅰ——钙碱性；Ⅱa——钾碱性；Ⅱb——钠碱性；

+——世界上 185 个含锡花岗岩的平均值；◐——淡色花岗岩的平均值；○——石英二长岩的平均值；

●——花岗闪长岩的平均值；⊗——澳大利亚东部与锡矿床共生岩石的平均值

就目前报道的资料，与锡矿化有关的花岗岩绝大部分锡的背景含量均高出酸性岩的平均值(表 5-19)。而不含锡矿的花岗岩中锡的含量一般在 3—5ppm 左右，与世界酸性岩的平均值大体相当(图 5-5)。

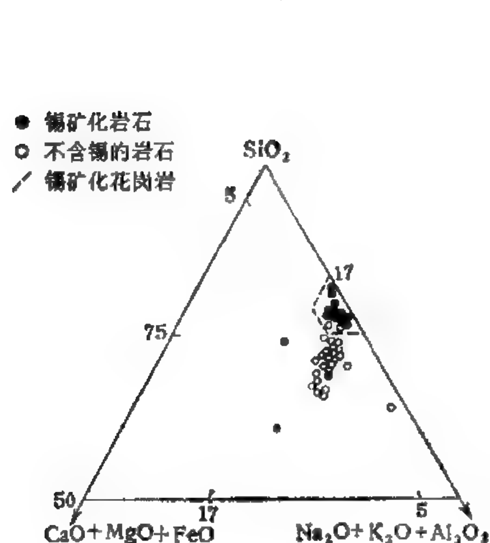


图 5-4　新英格兰花岗岩的 SiO_2-$CaO+MgO+FeO$-$Na_2O+K_2O+Al_2O_3$ 系统

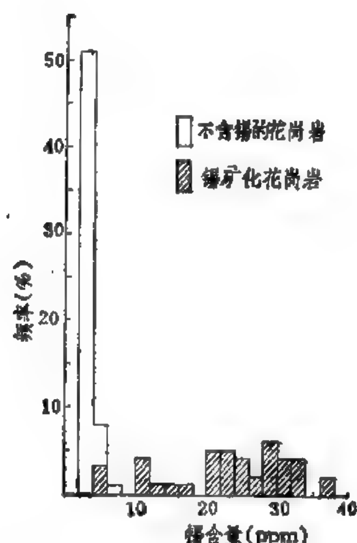


图 5-5　澳大利亚和苏联花岗岩的锡含量分布频率图(据 J. H. 拉廷冈 1963、1964 和 Г. Ф. 依阿诺娃 1963)

在富锡的地球化学区，尽管花岗岩的区域丰度值高于酸性岩的平均值(如我国华南和马来亚不含锡矿的中生代花岗岩，锡的原生含量均高出酸性岩平均值的 2—4 倍)，但同一地区含锡与不含锡矿的花岗岩之间，锡的背景含量之差别还是十分明显的。例如澳大利亚塔斯曼地槽的各个区域中，含锡与不含锡矿花岗岩中锡的背景含量之比变化在 3:1—10:1。

表 5-19　世界几个重要锡矿区花岗岩中锡的含量（ppm）

项别＼含量＼矿区	云南个旧	广西栗木	马来西亚	澳大利亚塔斯马尼亚东北部	新英格兰地区	苏联东贝加尔图卢古耶夫
含　量	7—22	42—210	100—2500	260	8—30	23.4
富集系数	2.3—7.3	14—70	n·10—n·100	86	3—10	7.8

此外，由于锡在花岗岩中含量的离散性统计参数也是含锡花岗岩的重要标志，锡含量的方差（δ^2）与不含矿岩体相比，十几倍甚至上百倍地增加（表 5-20，5-21）。因此，元素分布量的方差异常比其绝对含量更能反映出岩体的含矿性。

表 5-20　外贝加尔中部含矿和不含矿花岗岩中锂、锡含量的分布参数

花岗岩及其含矿性	Li		Sn	
	$\bar{X}$	δ^2	$\bar{X}$	δ^2
中生代不含矿黑云母的花岗岩和浅色花岗岩	47	100	4.3	0.7
中生代含矿黑云母的花岗岩和浅色花岗岩	64	710	7.4	12.6
含矿的浅色刚玉奥长花岗岩	74	880	9.4	54

注：$\bar{X}$：含量的算术平均值（ppm），δ^2 含量的方差。

表 5-21　澳大利亚花岗岩及其黑云母中锡的含量分布参数

样品名称	$\bar{x}$(ppm)	δ^2
高锡花岗岩（锡的含量 > 5ppm）	16	369
低锡花岗岩（锡的含量 < 5ppm）	3.5	0.64
高锡花岗岩的黑云母	109	11664
低锡花岗岩的黑云母	9	4

注：符号意义同上表。

国内外许多含锡花岗岩中氟与锡之间的含量变化呈线性相关关系。我国华南地区与锡矿有关的花岗岩中氟的含量一般大于 0.3%，而不含锡矿（或不具工业价值）的花岗岩中氟的含量一般小于 0.15%。根据个旧锡矿的统计资料表明，Sn/F × 100 在 0.5—0.8 时为成矿岩体。Л. B. 塔乌松等认为含矿岩体中氟的含量在 0.2—0.3%，东德菲希特尔-厄尔士山脉地区评价含矿花岗岩中氟的含量标志是 0.2—1%，而没有成矿远景的花岗岩中氟的含量在 0.015—0.14% 之间。

锡与硼在含锡矿花岗岩中也近乎直线关系（利亚霍维奇，1965）。例如苏联丘科特卡地区的中生代不同侵入阶段的花岗岩，锡与硼有同步消长的关系（表 5-22）。苏联西北部和滨海地区的锡矿化花岗岩中锡与硼的含量也有相似的变化趋势。含锡花岗岩中硼的分布极不均匀。一般来说，不含锡矿的花岗岩中硼的变化最大不超过 50 倍，而在含锡的花岗岩中则硼的变化幅度提高到 300 倍。氟、硼与锡密切的伴生反映了它们之间内在的地球化学联系，因此，氟、硼的高含量（反映在岩石上往往是萤石化、电气石化）可作为锡矿的

表 5-22　丘科特卡中生代不同侵入阶段的锡、硼含量(ppm)

时　代	锡的含量	硼的含量
下中生代花岗岩	7	120
早白垩世花岗岩	11	160
晚白垩世花岗岩	160	320

重要找矿标志。但是,有些含锡花岗岩氟、硼与锡之间没有线性相关关系。这可能是成矿之后又叠加了萤石化或电气石化,锡与氟、硼只是空间上的共生而没有成因上的联系。例如,外贝加尔地区锡矿中,电气石通常在锡石形成之后较低的温度时析出。

大量研究结果的综合表明,大半径亲石元素——Rb、Sr 和 Ba 是含锡花岗岩的重要指示元素。从表 5-23 中明显可见,世界上具锡矿化的花岗岩有二个共同特征,即 Ba/Rb 比值小于 1 和 Rb × 100/Sr 大于 400。此外还可以举出一些例子,例如澳大利亚昆士兰东北部的锡区内的 8 个主要花岗岩体 (1475—262m. y.) 中 4 个锡矿化岩体 Rb × 100/Sr 为 370—1640,一个具中等铜、铅、钨矿化的岩体为 230,一个强铅、锌矿化岩体为 74,2 个不含矿岩体分别为 34 和 6。其中具最强锡矿化的伊莉莎白湾花岗岩 Rb × 100/Sr 为 1640。此外在英格兰西南部,矿化花岗岩最显著的特征仍然是具明显的 Rb 富集和 Sr 贫化,该区高度矿化 (Sn-W-Cu) 的圣·阿斯泰尔岩体 Rb × 100/Sr 超过 1000。

表 5-23　花岗岩中铷、钡、锶的含量及其比值与锡矿化的关系

花岗岩类岩体	平均含量 (ppm)			Ba/Rb	Rb×100/Sr	地区	矿化情况	资料来源
	Rb	Ba	Sr					
托兰德花岗岩	146	820	242	5.7	60	爱尔兰西部	无矿	劳伦斯,1974
摩维含锡石花岗岩	235	194	33	0.8	1225		含矿	
细晶岩	262	107	26	0.4	1781		含矿	
花岗闪长岩(早期)	204	580	246	2.48	83	塔斯马尼亚	无矿	格罗夫斯等,1978
巴黎山花岗岩(晚期)	962	28	4	0.03	24050		含矿	
哥尔斯克花岗岩	150	2200		15		捷克斯洛伐克	无矿	达乌松等,1970
哥多霍尔斯克花岗岩	580	150		0.26			含矿	
再生花岗岩	250	640		2.5		蒙古	无矿	
刚玉奥长浅色花岗岩	640	20		0.03			含矿	
刚玉奥长浅色花岗岩的锂氟相	98	44	17	0.04	5800	苏联	含矿	达乌松,1978
斜长花岗岩	4	180	190	45	2	苏联	无矿	达乌松等,1970
超变质花岗岩	140	1600	420	11.5	33		无矿	
刚玉奥长浅色花岗岩	400	200	100	0.5	400		含矿	
钠质浅色花岗岩	130	45	7.4	0.34	1755		含矿	
再生花岗岩	140	750	300	5.3	47		无矿	
花岗岩平均	200	830	300	4.1	67	世界平均	—	维尔纳茨基

由于锡具有强烈的亲氧性，因此往往同亲氧元素 Nb、Ta、W、Be、Li、Rb、Cs、U、Sc 等伴生。就我国华南来说，在含锡矿花岗岩中上述元素均高于酸性岩的平均值。Nb 高出 0.55—2.05 倍，铀高出 2.4—8.4 倍，Li 高出 0.75—5.5 倍。所以，这些伴生的亲氧元素的高含量，也是锡矿化花岗岩的特征之一。

（二）热液作用中锡的地球化学

锡的矿化作用无不与各种交代岩相联系。模拟实验证明，灼热的水蒸气作用于花岗岩，能够带出岩石中成矿元素总量的 50—99%（Л. Н. 奥伏钦尼科夫，1964）。碱质交代作用中，锡的清洁矿物钾、钠长石或白云母取代了锡的载体矿物黑云母，使锡从矿物晶格中释放出来。从晶体化学的角度来看，黑云母的白云母化实质上是 3 价阳离子 Al^{3+}、Fe^{3+} 替代六次配位的 Fe^{2+} 和 Mg^{2+}。当 Al^{3+} 离子进入黑云母晶格置换 Fe^{2+} 和部分 Mg^{2+} 时，Sn^{4+} 也被置换出来[例如个旧锡矿中黑云母花岗岩经白云母化，云母中锡的含量逐渐降低（ppm）]：

黑云母	白云母化的黑云母	白云母
800	280—460	150

有人对蚀变前后的黑云母花岗岩和二云母花岗岩进行了锡的测定，锡的含量由 27 ppm 降低到 12ppm。对白云母细粉砂做离心分离还发现少量的锡石，这说明黑云母的白云母化，锡不仅能从晶格中释放出来，而且能够在交代前锋发生沉淀。

锡的活化转移聚集成矿的作用过程，往往反映在锡石-石英脉旁的蚀变分带上（图 5-6）。图 5-6 可见，上部锡矿脉的两旁对称地分布着云英岩化带（含有锡石、黄玉、萤石），并且在短距离内就过渡到未蚀变的黑云母花岗岩。向下到锡矿脉中部云英岩化的厚度逐渐收缩，相反，钠长石化和白云母化的厚度却在增加。在深部脉壁几乎不见云英岩化，而花岗岩的钠长石化和白云母化呈面型分布。在不同的蚀变带中，锡的分布存在着规律的变化。在上部脉旁云英岩中锡具有很高的含量（一般 30—70ppm），随着远离脉壁含量逐渐下降，最后过渡到未蚀变花岗岩的正常含量。在中部矿脉两旁有个狭窄的迁出带（锡的含量低于正常花岗岩）。最下部（即深部带）脉旁出现一个锡自围岩强烈的迁出带（即负异常带），此带具有相当大的宽度。这里看到了伴随蚀变交代作用锡被提取出来，由下部向上部，由大面积向狭窄的矿脉带集中的成矿地球化学过程。

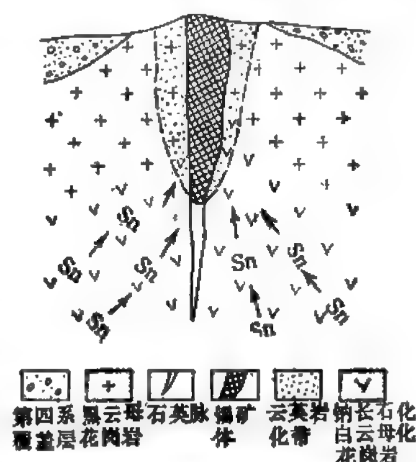


图 5-6　锡石-石英脉矿床围岩蚀变的垂直分带

为了阐明锡在热液中迁移和沉淀的机制，首先介绍几个锡石的合成实验，以了解锡的某些络合物在溶液中的稳定性及锡沉淀的物理化学条件。F. G. 史密斯在温度 450℃ 及填充度为 60—70% 的条件下合成了锡石。锡石在溶液中的稳定性，随溶液碱度的降低而下降。И. Л. 库兹米娜等在温度 300°—600℃ 及填充度为 70—75% 条件下的水盐溶液内，研究了锡石的结晶作用后指出：锡石在 400—600℃ 及填充度为 65—75% 条件下的

碱性溶液中溶解和结晶，LiOH 对锡石的溶解和结晶是有利的。王玉荣等的合成试验，是在温度 350—500℃ 及填充度为 37.31—69.34% 的条件下进行的。 他们用不同的络合物 (Na_3SnS_3、Na_2SnF_6、Na_2-SnF_2Cl_4、SnS_3、SnS、$NaSn(OH)_6$) 及 $SnO_2 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ 的混合胶体，均合成了锡石。锡石不仅能在碱性溶液中形成，而且还可以由酸性溶液中获得。

从以上的实验看出，由于锡石形成温度和溶液的 pH 值变化范围较大，溶液中的锡可呈多种络合物形式存在，因此，随着成矿溶液化学组分的不同，pH、温度、压力的变化，锡可以呈不同的搬运形式。因为在成矿作用的不同阶段，氧和硫逸度的改变，也会引起锡的搬运形式的变化，所以研究锡的搬运形式必须结合矿床类型和矿物组合来进行。

锡石伟晶岩、锡石云英岩和锡石-石英脉类型的锡矿床，往往形成锡石、黑钨矿、石英长石、萤石和电气石组合。对于上列矿床中氟、硼的络合物：Na_2SnF_6、$Na_2[Sn(OH、F)_6]$、SnF_4、K_2SnF_6、$K_2[Sn(OH、F)_6]$ 等对锡的搬运起着重要的作用。据 B. Л. 巴尔苏科夫的研究，在热水溶液(200°±)中锡的 F、OH 络合物的形式取决于溶液的 pH 和氟的浓度(图 5-7)。

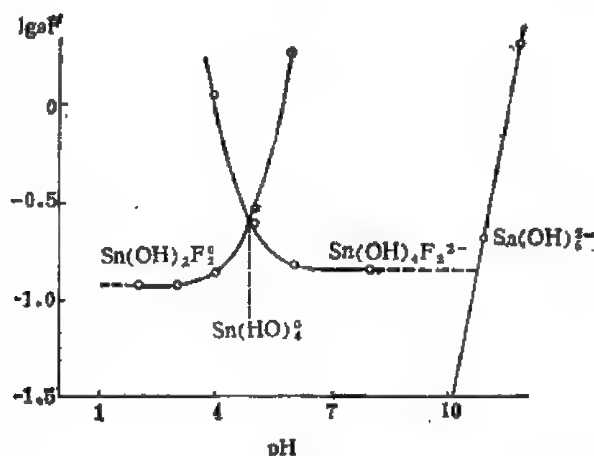


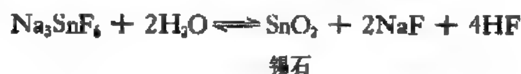
图 5-7 在溶液中锡的四种氢氧、氟络合物的稳定性与 pH 和氟的浓度之间的关系图解(据 B. Л. 巴尔苏科夫，1974)

实验表明，Na_2SnF_6 单独存在于溶液中是不稳定的，几乎全部水解并形成锡石。而 Na_2SnF_6 在超临界高温气相中或高温热液里其稳定度与下列因素有关：

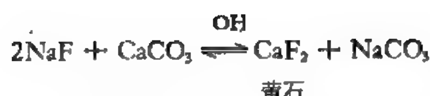
1）Na_2SnF_6 的稳定度随它的浓度增大而升高；

2）Na_2SnF_6 在超临界高温气相中的稳定性随温度、压力的增大而升高；

3）在超临界高温气相中，当有其它酸性化合物 (K_2SiF_6、$NaBF_4$、Na_3AlF_6、KHF_4 等) 存在时，其稳定性随温度，压力的升高而增大得更快，甚至可使 Na_2SnF_6 不发生水解。显然，在这三个因素中尤以酸性化合物对 Na_2SnF_6 的稳定性影响最大。由于在岩浆残余热液中 Si、Al 是其主要成分，而氟、硼对 Si、Al 又具有明显的亲合力，因此，在成矿溶液中能够保持 Na_2SnF_6 稳定的运移条件。当这种多组分酸性溶液与铝硅酸盐岩石或碳酸盐的围岩相互作用时，导致成矿溶液的酸性降低，使锡的氟、硼络合物分解，并析出锡石及其共生的石英、长石、云母、萤石、黄玉和电气石等，其反应式如下：



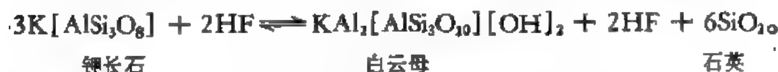
$$Na_2SnF_6 + 2H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{锡石}}{SnO_2} + 2NaF + 4HF$$



萤石

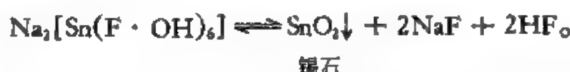


钾长石　　黄玉　　石英



钾长石　　白云母　　石英

在含有 F、Cl、BO_3^{3-}、Co_3^{2-}、K_2O、Na_2O、SiO_2 的溶液中，温度在 300℃，压力为 500 大气压以及 pH 在 10 左右时，锡能形成 $[Sn(F_{6-x}OH_x)]^{2-}$ 络阴离子(巴尔苏科夫)。这种络阴离子在 pH 下降到 7.5—8 时(中、碱性的介质条件)，就发生水解析出锡石，同时形成 HF，其反应式如下：



锡石

氟化氢作用于岩石将产生如上的一系列反应，生成与锡石共生的矿物。 通过对应的矿床(锡石-石英脉)、矿物包裹体的研究，得出与形成 $[Sn(F_{6-x}OH_x)]^{2-}$络合物的介质条件基本吻合的物理化学条件。据 B. Л. 巴尔苏科夫(1974)的报道，石英和锡石中气液包裹体的成分有 Na、K、Li、Ca、Cl、F 和 HCO_3^{-} 等，它们的含量列于表 5-24。包裹体的形成温度为 250—340℃。由气液包裹体的 pH 值所得的资料说明，锡石沉淀时热液所具有的 pH 值大致为 6—8.3 (B. Л. 巴尔苏科夫，1962)，并为实验所证实(图 5-8)。

由于硼锡络合物较氟锡的络合物有更高的挥发性，可以被带至距花岗岩侵入体较远的距离。因此在花岗岩体内或内接触带的矿床，主要是石英或长石-石英-萤石、黄玉型的锡矿床；而产在侵入体外接触带的沉积岩强烈变质带内的矿床，常常形成锡石、黑钨矿、石英、电气石组合的脉状矿床。

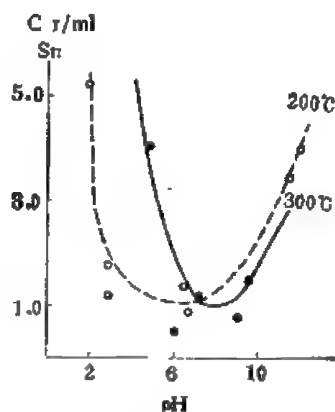
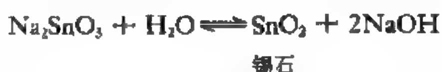


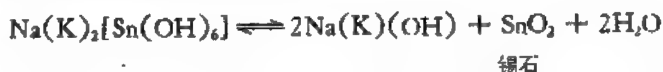
图 5-8　SnO_2 在 NaF (HF 或 NaOH)-SiO_2-H_2O 体系中的溶解性 (据 B. Л. 巴尔苏科夫，1974)
NaF 的浓度 0.2N；温度为 200—300℃

有些锡矿床没有伴生的氟和硼的高含量，矿石中伴生的脉石矿物也没有萤石、黄玉和电气石。这种情况锡很可能是以氧的络阴离子 SnO_3^{2-} 或氢氧络阴离子 $[Sn(OH)_6]^{2-}$ 的形式搬运 (D. E. 格罗夫斯基，1978)。在高温条件下 Na_2SnO_3 只有在碱性的溶液中才是稳定的。碱度降低 Na_2SnO_3 分解析出锡石，其反应式为：

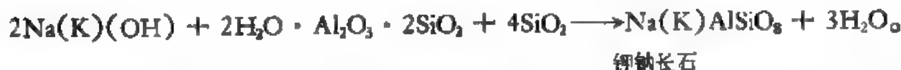


锡石

而 $Na_2[Sn(OH)_6]$ 分解析出锡石的反应式为：



锡石



钾钠长石

形成锡石-硫化物建造的锡矿床，由于硫的逸度大，锡可能主要呈硫代锡酸盐、硫化物

表 5-24　锡、钨石英脉型矿床、矿物气液包裹体的化学成分(克/升)

(据 B. Л. 巴尔苏科夫，1975)

矿床名称	矿物	Na	K	Li	Ca	Cl	HCO_3^{-}	F	Na/K*	Na/Ca	Cl/HCO_3^-	Cl/F	H_2O (%)	分析误差
索涅奇	锡石	4.73	2.60	0.05	0.88	6.71	9.82	2.11	3.1	4.6	1.2	1.7	0.18	+5.7
	石英	7.36	3.51	0.10	1.60	6.04	15.86	2.00	3.5	3.9	6.7	1.6	0.20	+2.9
苗-昌	石英	21.62	6.56	0.16	4.27	44.73	1.38	4.41	5.6	4.4	55.4	5.4	0.22	+6.7
波依莫里	锡石	7.12	6.50	—	0.95	6.43	19.46	1.63	1.9	6.5	0.6	2.1	0.21	·
齐诺维茨	石英	6.06	0.14	1.14	0.11	6.13	8.87	4.14	7.2	4.8	1.2	0.8	0.11	+1.7
	黑钨矿	5.02	6.03	1.02	10.54	—	79.85	6.91	1.4	0.4	—	—	0.11	+13.9
斯波科依和杰多沃戈尔	石英	12.08	7.80	0.70	4.5	6.34	38.34	13.78	2.6	2.3	—	—	0.04	−3.7
	石英**	8.94	8.23	0.23	2.00	8.28	12.88	3.38	1.8	3.9	1.1	1.3	0.09	−8.2
	黑钨矿	1.48	3.34	0.02	5.14	6.34	38.34	2.31	0.7	0.25	—	1.5	0.14	+21.1

* 系原子比；　** 云英岩中的石英。

(Na_2SnS_3、SnS_2、SnS) 和氯的络合物 (Na_2SnCl_6) 形式（亦不排除氟硼络合物形式）迁移。在碱性条件下 (pH = 10 左右)，Na_2SnS_3 分解析出锡石，其反应式为：



$$Na_2SnS_3 + 2H_2O \longrightarrow SnO_2 + 2H_2S\uparrow。$$

上列反应中 ΔS (熵)=55.47 卡/克分子数，即 ΔS > 0。该反应可以自发的进行，也是不可逆反应。由于自然界中的锡主要呈锡石的形式存在，因此，氧逸度高时有利于锡石的形成 (И. Д.，里亚布契柯夫，1979)。

值得提出的是，在我国铁锡矿床中发现有胶态锡的存在(同细分散锡石一起赋存在磁铁矿、赤铁矿中)，这表明在热液中锡有呈胶体运移的可能性。

同位素的资料表明，参与锡矿化作用的热水溶液是十分复杂的。有岩浆热液水 (δO^{18}‰ 为 +7.0—+9.0)，变质成因水 (δO^{18}‰ 为 +10.0—+14.0)，天然水 (δO^{18}‰ 为 −25.0—5.0)。例如科努比锡、钨矿床伴生的云英岩化有关的流体，其绝大部分可能是大气降水的热液。

(三) 主要锡矿类型及其演化

根据矿物组合可把锡矿划分为四个主要类型：含锡稀有金属伟晶岩型，锡石-石英脉

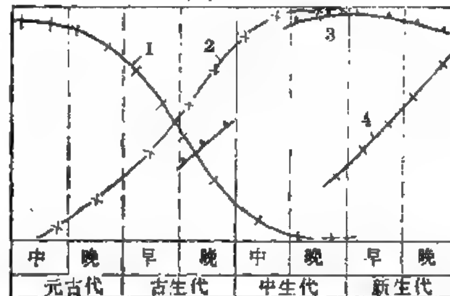


图 5-9　锡的矿床类型与地质时代的演化关系(据 С. Ф. 卢戈夫，1979)

1——含锡稀有金属伟晶岩型；2——锡石-石英型；3——锡石-硅酸盐型；4——锡石-硫化物型

型，锡石硅酸盐型和锡石-硫化物型。综合大量的资料后发现，这四种类型的锡矿床和地壳演化有关。自前寒武纪到新生代，显示出有规律的变化(图5-9)，并且锡石中的某些微量元素也随着时代向前发展，作有规律的变化。

三、表生作用中锡的地球化学

锡石在表生带是非常稳定的，往往形成有工业价值的砂锡矿床。但锡的硫化物(黝锡矿等)则易于氧化、易于分解，生成偏锡酸 H_2SnO_3 或可溶性的硫酸盐。偏锡酸很容易转变成锡的胶体溶液，凝胶脱水而形成锡石，这便是水锡矿之由来。锡在土壤中的分布资料至今十分贫乏。据维诺格拉多夫(1962)资料，土壤中锡的平均含量为10ppm，而捷克洛桑地区花岗岩上部土壤中锡的测定 SnO_2 含量为 0.01—0.05%，并且在土壤上层有升高的趋势(0.05%)，这可能由于锡借助有机质(植物残体)而积聚。

海水中锡的含量为0.003ppm(维诺格拉多夫，1967)，可能以氯-锡络阴离子的形式存在。于中偏碱性和强还原条件下可以沉淀出来。在各类沉积岩中以有机质丰富的页岩中的含量为最高。例如，页岩为6ppm、砂岩为0.*n* ppm、碳酸盐为0.*n*ppm，相差近一个数量级。而戈尔德施密特测定了欧洲36个页岩标本，锡的平均含量为40ppm。在有利的构造和古地理环境中，有时可形成锡的矿源层。就我国华南锡矿来说，许多矿床都受上部古生代的地层控制。在沉积铁矿中有时锡可达到综合利用的高含量。沉积的硫化矿床中，锡有时高达500ppm(德国雷米尔斯堡铜矿中)。煤灰中锡的含量最高亦达500ppm。

锡在地球活有机体中为0.5 ppm，植物体中锡的平均含量为5 ppm(维诺格拉多夫，1962)。W.诺达克测定了九种海生动物的干体，锡的含量变化在1.6—32ppm，其中胶鱼及海鞘的含锡最高。人体中锡的含量为0.2 ppm(现代人)，原始人锡的含量小于0.001 ppm(H.A.施罗德，1973)。现代人比原始人锡的含量高近200倍，主要是由于锡用作食用器皿，溶于食品进人人体。锡一般被认为是毒性极小的金属，与食品直接接触也无害。胃、肠壁对无机锡盐类不会吸收。所谓锡中毒是混人锡中的镉等元素所引起。近年来有机锡化合物的广泛应用，增加了食品被污染的机会。由于有机锡化合物对神经系统有剧烈毒性，因此，锡也被列为有害痕量元素之列。施瓦茨的研究，缺锡使大鼠生长受阻碍。如果在每公斤饲料中加人一毫克的锡(以硫酸锡形式加人)，即能明显地产生促进生长的效果；加人2毫克，生长率可增加59%，这表明锡也是动物所必需的痕量元素之一。

四、变质作用产物中锡的分布

有关锡的变质作用的地球化学研究资料很少，到目前为止对锡在变质作用中的行为还很不了解。以下将一些变质岩中锡的含量数据列于表5-25，从中尚不能得出规律性的认识。

在变质过程中，锡可以在诸如斧石、绿帘石、符山石、石榴石和硅硼钙石等矿物中产生明显富集(表5-26)。

据江西南部某些矿田的地层剖面的研究结果表明，基底地层经轻变质的震旦系和寒

表 5-25　一些变质岩类中的锡含量

岩　性	取样地区	Sn(ppm)	资料来源
灰色片麻岩	南 极 洲	21.5	布罗克斯等，1960
褐铁矿-石英-绢云母片岩	巴　西	7.1,5.6	赫斯等，1960
角页岩	日　本	3.9	滨口等，1964
板岩	日　本	2.6	滨口等，1964
榴辉岩	挪　威	0.7	布罗克斯等，1960

表 5-26　某些变质矿物中的锡含量

矿　物	平均含量(ppm)	含量范围(ppm)	资料来源
绿 帘 石	40	微量—170	海尔威杰，1956
斧　石	200	4.0—600	
符 山 石	300	0.0—130	
石 榴 石	20	1.0—81	
硅硼钙石	10	3.7—27	

武系中锡的含量均普遍约高于上部古生代盖层的约一倍以上，同钨一样，震旦系和寒武系的变质岩层可能存在着含锡建造，为赣南等地锡的重要成矿物质来源。

第三节　钼

钼位于周期表第五周期第六副族，它有七个同位素，其组成百分比如表 5-27。

表 5-27　钼的同位素组成

同位素	Mo^{92}	Mo^{94}	Mo^{95}	Mo^{96}	Mo^{97}	Mo^{98}	Mo^{100}
%	15.86	9.12	15.70	16.50	9.45	23.75	9.62

一、钼的地球化学特征

表 5-28 汇列了钼的主要地球化学性质。

因钼的最外层只有一个电子容易失去，故呈金属性。由于钼的原子次外层还没有达

表 5-28　钼的地球化学参数表

元　素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Mo	42	95.94	9.4	10.2	2610	5560	$4d^5 5s^1$	1.6(+4) 2.1(+6)	1.5
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
(2+),3+,4+,(5+),6+	1.363	1.30	0.70 (+4) 0.62 (+6)	7.10	$H_2MoO_4^{+} + 6H^{+} \to$ Mo,O.O			9.68 (+6) 5.71 (+4)	8.50(+4) 0.58($(MoO_4)^{2-}$)

到 18 个电子，因此它的价电子除了 5 *s* 电子外还有 4 *d* 电子。在化合物中钼可呈现 2 +、3+、4+、5+、6+价，地球化学价为 4+ 和 6+ 价。

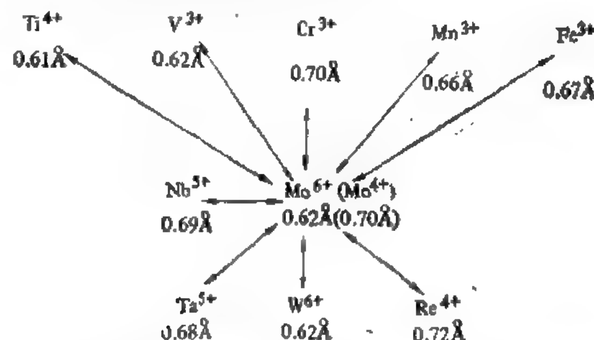
钼有中等的电负性和电离势，但 Mo^{6+} 离子主极化能力较强，能形成络阴离子。在内生作用中钼具有强的亲硫性，它几乎只呈硫化物出现。仅在特别高的氧化条件下，Mo 可氧化成 6+ 价，形成钼酸钙或钼钨酸钙矿。

由于钨钼同属第六副族，原子和离子半径十分相近，因此，晶体结构类型非常相似。这就为钨钼之间等构造类质同象提供了可能。然而，钼、钨之间的差异，又造成了它们各自不同的地球化学特征。

钼在自然界存在形式：1）钼的独立矿物；2）类质同象进入其它矿物晶格；3)以超显微矿物形式分散到主矿物里；4）以离子或络离子(如 H_2MoO_4) 的形式被吸附状态存在。

自然界中钼的矿物已发现数十种，但主要的工业矿物仅为辉钼矿、钼铅矿和钼钙矿。世界上 99%的钼金属皆从辉钼矿提取。自从 1963 年在自然界发现 3R 型(三方晶系三层型）辉钼矿以来，对辉钼矿的同质多象结构、物理性质、微量元素含量、人工合成试验等方面的研究进展较快。到目前为止，在自然界只发现 $2H_1$ 型(六方晶系二层型)和 3R 型两种辉钼矿同质多象变体，且以 $2H_1$ 型为主。

Mo^{6+}(R = 0.68 Å）的类质同象关系表示如下：



由于 W、Mo 之间的类质同象替代主要发生在钙钨矿和钼钙矿中，在钙钨矿中常有钼，钼钙矿中也常有钨，彼此之间是近乎等容积效应置换。可用下列平衡反应式来说明：



$$CaWO_4 + MoS_2 = CaMoO_4 + WS_2$$

上式平衡常数：

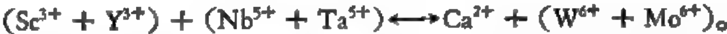
$$K = \frac{X_{CaWO_4}^{钙钨矿} \cdot (1 - X_{MoS_2}^{辉钼矿})}{(1 - X_{CaMoO_4}^{钼钙矿}) \cdot X_{MoS_2}^{辉钼矿}} = \exp\frac{\Delta G}{RT},$$

其中 K 是 Mo、W 在钙钨矿和钼钙矿之间的分配系数。式中 ΔG（反应自由能）对一定的反应式是常数，R 为气体常数。实际上 K 值的大小仅仅决定于 T 的变化：$K_{298°C} = 10^{-20}$（25℃），$K_{873°C} = 2 \times 10^{-6}$，即温度越高，钙钨矿（或钼钨钙矿）中 $CaMoO_4$ 分子的含量就高。因此，钙钨矿中 $CaMoO_4$ 分子的含量可作为地质温度计（O.B. 科莫莫夫，1972)。必须指出，利用这个地质温度计，只能大致划分矿物形成的温度区间。因为钼钨钙矿中的钨、钼之比不仅取决于温度，而且取决于硫和氧的逸度。所以当氧逸度增高时，会增强 Mo 对W的置换能力，反之，Mo 置换W的能力降低。

由于在高温条件下，Mo 可以类质同象取代 Ti^{4+}，Fe^{3+}，Al^{3+}，V^{3+} 进入铁镁矿物和副矿物之中，因此在岩浆岩中磁铁矿、钛磁铁矿，榍石，黑云母等都是 Mo 的荷带矿物。此

外，在铁镁矿物(如橄榄石)中，Mo 还能与 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 呈类质同象替代 (库鲁达和桑德尔，1954)。

由于 Mo^{6+} 同 Nb^{5+}、Ta^{5+} 的离子半径相近，因此它们之间可以进行如下的类质同象置换：



$$(Sc^{3+} + Y^{3+}) + (Nb^{5+} + Ta^{5+}) \longleftrightarrow Ca^{2+} + (W^{6+} + Mo^{6+})。$$

由于 Mo、Re 之间的类质同象替代更加广泛，Re^{4+} (0.71 Å) 与 Mo^{4+} (0.73 Å) 离子半径近乎相等，晶格常数相似，MoS_2 的 a_0 为 0.315 Å，ReS_2 的 a_0 为 0.314 Å，都是层状的晶体构造。因此，在辉钼矿中多少都伴生有铼，经常达到可综合利用的品位。实验表明，无论用什么方法处理辉钼矿，从辉钼矿中浸取出来的 Re 与 Mo 之比值都在 0.7×10^{-3}—0.75×10^{-3} 之间，与原样 Re 与 Mo 之比值 (0.68×10^{-3}) 十分接近。这说明 Re 以离子形式置换 Mo 进入辉钼矿的晶格。

此外，由于钼还可以替代 3 价的 Al(六次配位)和 Ca^{2+} 进入斜长石晶格，斜长石具有歪曲的六方晶格，易分成二个三方柱、六次配位的三方柱多面体正好是容纳 Mo 的晶格类型。因此，在岩浆岩中斜长石是钼的富集矿物 (H. B. 别洛夫)。

钼的宇宙原子丰度为 $0.02/10^4$ Si 原子(H. 修斯，1956) log Mo = 3.90 (C. W. 阿伦，1973)。

在各类陨石中，以铁陨石中钼的丰度为最大，变化在 6.3—10.9ppm之间，平均值为7.07 ppm；而在碳质球粒陨石中 Mo 的平均含量为 1.8ppm；普通球粒陨石中 Mo 的平均含量仅为 1.41ppm。在陨石不同的矿物相中，也以金属相中 Mo 的丰度为最高(表 5-29)。

表 5-29 普通球粒陨石和顽火球粒陨石中各矿物相 Mo 的含量 (ppm)

(据魏德波尔，1979)

样品类型	金属相	硅酸盐相	硫化物相
组合样	7.8	0.70	5.9
组合样	8.2	0.50	5.9
CL-CLL 球粒陨石	8.5		3.0
顽火球粒陨石	4.32	0.63	2.7
顽火球粒陨石	2.9	1.20	9.2

表 5-30 月球岩石和土壤中 Mo 的含量 (ppm)

(据魏德波尔，1979)

岩样来源	岩石类型	钼的含量
阿波罗-16	玄武岩 (A)	0.4
	玄武岩 (B)	0.4—0.7
	角砾岩 (C)	0.4—0.7
	土壤 (D)	0.7
	土壤	0.35
月球-16	土壤和岩石	7±1
月球-20	土壤	26±2
	斜长岩	2.5
	土壤	5.2
	玄武岩	0.24

由表 5-29 看出，普通球粒陨石金属相中 Mo 的丰度值，相当于它的硅酸盐相的 16 倍。钼在陨石中的分布特征反映了它的亲铁性及亲硫性。

钼在月球岩石和土壤中的含量（表 5-30）。

从表 5-30 可以看出，月球玄武岩中钼的含量和地球的上地幔以及普通球粒陨石的硅酸盐相大体相当月壤中钼的含量较玄武岩明显增高。

钼在地球及地球各层圈的丰度（ppm）

地壳	上地幔	下地幔	地核	地球
1.3	0.6	0.2	14	4.4

钼在地核中的高度聚集再现了它的亲铁性。

二、内生作用中钼的地球化学

钼在各类岩浆岩中的平均含量如表 5-31。

表 5-31　钼在各类岩浆岩中的平均含量（ppm）

（据涂里干和魏德波尔，1961；维诺格拉多夫，1962）

元素	超基性岩		基性岩		中性岩		酸性岩		
	涂和魏	维氏	涂和魏	维氏	正长岩	闪长岩	富钙	贫钙	花岗岩
					涂和魏	维氏	涂和魏	涂和魏	维氏
Mo	0.3	0.2	1.5	1.4	0.6	0.9	1.0	1.3	1

在玄武岩类的岩石中，以古老结晶地块的新生代碱性玄武岩中 Mo 的含量为最高（3—4ppm），它远高于拉斑玄武岩（0.5ppm 或者更低）。一般地说碱性玄武岩来自更深的岩浆源，因此，碱性玄武岩中钼的高含量，表明钼是来自深源的元素。由结晶地块向周围年青褶皱构造带，大陆玄武岩中 Mo 的含量有降低的趋势。

花岗岩中 Mo 的平均含量接近于地壳的丰度值。除了钾长石化花岗岩中，Mo 有异常含量外，一般钼在花岗岩体中的分布是比较均匀的。并且钼的含量不随岩体时代的演化而呈现规律的变化（表 5-32）。

表 5-32　我国华南不同时代花岗岩类中钼的含量（ppm）

（南京大学地质学系，1966）

岩体时代	岩体数	样品数	平均含量	富集系数	变异系数 $CV(\%)$
雪峰期	3	26	1.10	1.1	
加里东早期	2	6	0.30	0.3	51.0
加里东晚期	2	6	2.10	2.1	61.9
海西-印支期	2	13	1.72	1.72	75.6
燕山早期	3	6	2.82	2.8	41.4
燕山晚期	4	11	0.70	0.7	42.8

这里看到，不同时代花岗岩中钼的含量并不象钨，铍等亲氧元素那样有方向性的规律的演化，仅在中生代的花岗岩中钼的丰度稍高些。苏联北高加索地区不同时代花岗岩类中钼的分布（斯图捷尼科娃，1957）与我国华南花岗岩十分相似。总的看来，华南花岗岩

中钼的含量是比较低的（0.3—2.8ppm），可以说华南地区(除浙、闽、粤沿海以外的江南地背斜以南的广大地区)是个贫钼的地球化学区。

对岩浆中 Mo 和伴生金属元素以及卤素元素所作的物理化学和热力学分析表明，在岩浆作用过程中，每个元素都具有不同的迁移能力。某一元素与硅酸盐和硅铝酸盐格架结合的能力。愈弱，它所具有的迁移能力愈大。

Me-O 化学键能的大小，决定氧化物的稳定性。Me-O 键能愈大则它们在岩浆熔融体中的活动性越强。按照 Me-O 化学键能的大小，钼在与其伴生的金属中处于中间地位。钼的键能（Mo^{4+} 为 263 卡/克分子、Mo^{6+} 为 410.84 卡/克分子）比钨（W^{4+} 为 297.74 卡/克分子、W^{6+} 为 443.14 卡/克分子）和铀小，而比铜（Cu^{2+} 为 113 卡/克分子）大。因此，在硅酸盐熔融体中 Mo 的迁移能力大于铜，铜主要集中在较为基性成分的早期分异物中；而W和U有很强的运移能力，因而主要富集于酸性或弱碱性的晚期分异物中。

正是这个原因，由于在同期多阶段的花岗岩中，钼一般不具有向酸性分异体强烈堆积的倾向。在岩体的晚阶段较酸性的岩石变种中，钼的含量变化很小，甚至有降低的趋势（表 5-33）。因此，在花岗岩的演化过程中 Mo 和 W 的分布发生了差异，Mo/W 比值随岩石酸性程度增加而降低。钨在晚期花岗岩(超酸性)中的聚集大大超过钼，钼本身的分布特征

表 5-33　苏萨梅尔杂岩体不同阶段岩石中 Mo 的含量

侵入阶段	岩石类型	Mo 的含量(ppm)
第一阶段	闪长岩类	0.4
第二阶段(主侵入期)	花岗岩类	0.6
第三阶段	浅色花岗岩类	0.5
脉 岩 期	细 晶 岩	0.3

决定了它与中偏酸性岩类的成矿专属性(图 5-10)，特别是沿海断陷活动带以及大陆内部与深断裂有关的花岗闪长岩(及花岗斑岩)与钼的矿化更加密切。

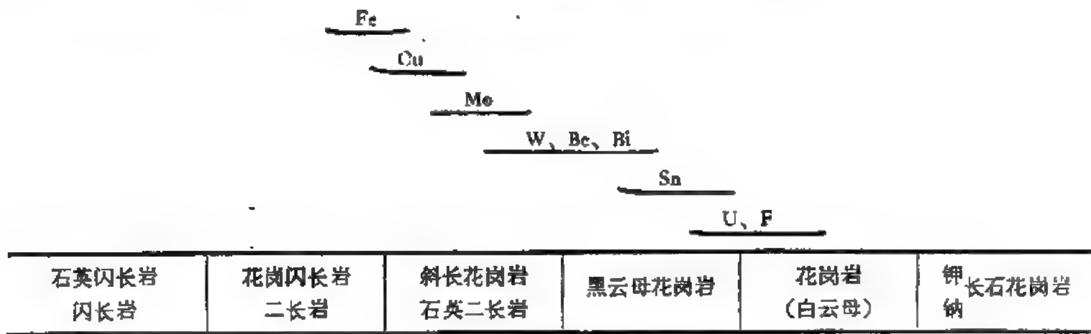


图 5-10　不同岩石类型的成矿专属性

在基性的岩浆岩(辉长岩)中，55% 的 Mo 赋存于暗色矿物中。角闪石中 Mo 的平均含量为 1.1ppm，其变化为 0.4—19ppm。钼的含量随着角闪石碱质成分的增加而降低。相关分析求出了角闪石中 Mo 的含量同其常量元素之间的相关系数(Г. Б. 杰瓦舍夫等，1973)。$Fe^{2+}\gamma = -0.612$，$Mg^{2+}\gamma = 0.44$，Al^{3+}_{VI}* $\gamma = 0.528$，$OH^{1-}\gamma = -0.766$。Mo 与 Mg^{2+} 和

* 在矿物晶格中的配位数。

Al_{VI} 呈正相关。因此，Mo 主要进入 Al_{VI} 含量高的镁角闪石中。Mo 在黑云母中的平均含量为 2.7ppm，最高含量达 6—40ppm。Mo 同 Al_{VI} 也呈明显的正相关，相关系数为 0.826。共生的角闪石和黑云母中其 Mo 的含量呈正相关，相关系数为 0.854。这表明链状和层状的铝硅酸盐是富 Mo 的。比较起来，钼在黑云母中的富集程度比角闪石明显得多。对于 Fo > 60% 的角闪石和黑云母，其 Mo 在两种矿物含量之比为 2—10；在含镁较高的情况下（Fo = 40—50%），钼在两种矿物含量之比为 1/3。辉石中钼的含量有时达到 16—20 ppm，榍石、磁铁矿、钛铁矿中 Mo 有时达到 13ppm 以上。

在花岗岩类（花岗闪长岩及花岗斑岩）中，Mo 主要分散在浅色矿物里。

斜长石 Mo 的含量一般变化在 1.2—5ppm，异常含量可达 20ppm 以上。这种异常情况，一般同超显微 MoS_2 的包裹体或尚未研究清楚的非类质同象的形式存在的 Mo 有关。前已述及，由于斜长石的晶格对于 Mo 的进入最有利，因此，当斜长石中钾、钠长石分子含量增高时，Mo 的含量降低。这就不难理解，当斜长石发生去钙长石化时，可释放其晶格中的 Mo。石英中 Mo 的平均含量为 0.7—1.6ppm，只有在花岗闪长岩的内接触带、花岗斑岩成矿带或白岗岩中的石英，即在岩石中存在钼钙矿、钼钨钙矿或辉钼矿的情况下，才会出现钼的异常含量。

Mo 在各类造岩矿物中的分配，十分特征的富集在斜长石中。据苏联北高加索一些花岗岩的研究资料，斜长石中富集了岩石总钼量的 70—80%，石英仅富集岩石总钼量的 3—5%，黑云母富集约 10%。而副矿物仅富集岩石总钼量的 3—1% 左右。闪长岩中 Mo 的 52% 富集在斜长石中。显然，斜长石是浅色岩浆岩 Mo 的富集矿物。

在岩浆晚期，挥发分（F、Cl、CO_2 等）富集，Mo 能以卤化物的形式（MoF_6，$MoCl_2$ 等）从岩浆中分离出来。在硫逸度较高的介质中可形成少量的辉钼矿，呈稀疏浸染状分散在花岗斑岩中。在与基性岩浆岩有关的 Cu-Ni 硫化物矿床中，Mo 常以副成分混入其中，一般 Mo 不形成独立的岩浆矿床。

矿物包裹体的研究成果和成矿作用的物理化学模拟试验的发展，为研究热液作用的

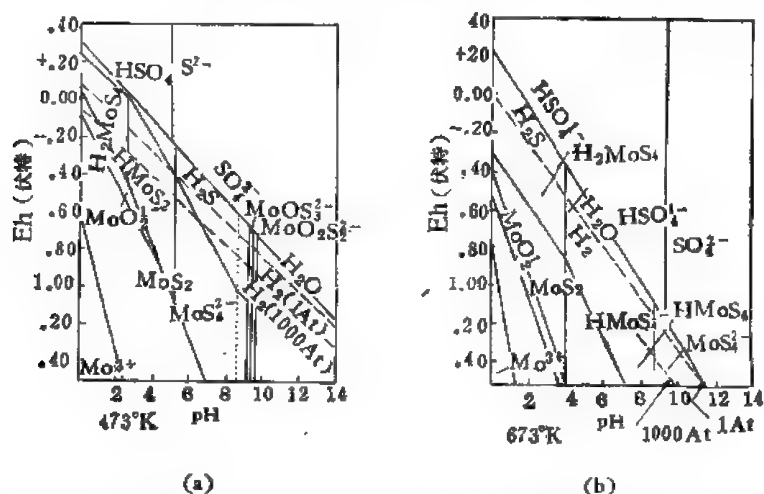


图 5-11 钼在成矿溶液中存在形式的 pH-Eh 图解（据科伦贝姆，1970）

$\Sigma Mo = 10^{-6}$；$\Sigma S = 1$ 克分子

图 (a)表示 200℃ 条件下；图 (b)表示在 400℃ 条件下

地球化学提供了丰富的资料。如同其它重金属离子一样，Mo 在热液中的迁移随温度和 f_{O_2}、f_{S_2} 逸度的变化而呈现不同的形式。

Mo 的气相卤化物的迁移形式，只在卤素元素浓度较高，体系的内压大于外压和气成作用为主的岩浆晚期才是稳定的，遇水即分解形成钼的沉淀。特别在 f_{S_2} 的逸度较高的介质中(由于 Mo 具有强的亲硫性)，Mo 的卤化物则更不稳定。

许多实验表明，Mo(W、Sn) 等重金属元素在热液中主要以络合物的形式迁移。在 f_{S_2} 的逸度较高和中偏碱性的介质中，MoS_4^{2-} (或 K_2MoS_4，$NaMoS_4$) 被认为是最主要的搬运形式。而在 pH 值较低、Eh 值较高的条件下可形成 H_2MoS_4 形式搬运(如 pH 值和 Eh 值均较低的介质中则可形成 MoS_2)。它们在成矿溶液中稳定存在的 Eh-pH 值如图 5-11 所示。

在 f_{O_2} 逸度较高和酸性介质中则成钼酸根 (MoO_4^{2-}) 或钼酸盐 [$(K, Na)MoO_4$] 的形式搬运。如果溶液的 pH 值降低(即氢离子浓度增加时) MoO_4^{2-} 将发生聚合反应形成同多酸络合物，pH 值愈低则聚合的分子愈大：

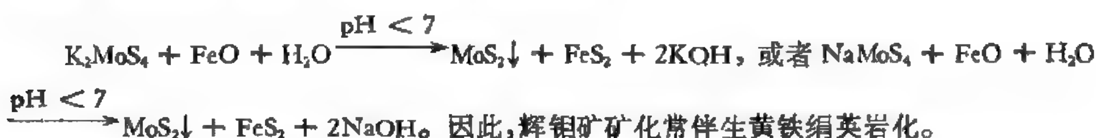
pH：	6	4.5—6	1.5—4.5	0.9—1.5	0.9
同多酸络合物	MoO_4^{2-}	$Mo_3O_{11}^{4-}$	$Mo_6O_{21}^{6-}$	$Mo_{12}O_{41}^{10-}$	$Mo_{24}O_{48}^{12-}$

实际上，因为在热液中难以达到如此低的 pH 值，所以 $Mo_6O_{21}^{6-}$ 以上的同多酸络合物一般是不能形成的。

实验证明在 420—430℃ 时，Na_2MoO_4 溶液和 H_2SiO_3 作用，能形成 $[Si(Mo_3O_{10})_4]^{4-}$ 杂多酸络合物的形式搬运。

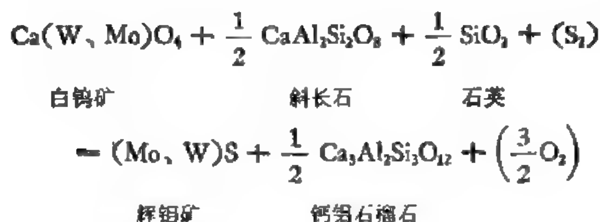
当成矿溶液 f_{O_2}、f_{S_2}、T℃、pH 值发生变化，或者同围岩发生物质交换，则破坏了体系的物理化学平衡，导致钼的络合物的分解沉淀。

在这些因素中，尤以交代作用的地质效应最为显著。因为热液与围岩的作用，不仅进行物质交换，而且能够改变热液的 pH 值。当含 Mo 的成矿溶液(其中 Mo 主要以 K_2MoS_4 的形式搬运)沿裂隙向上运移，并与酸性岩石中的孔隙溶液发生反应时，K 与围岩中的 Al、Si 酸根发生化学反应，形成绢云母。由于 K 的析出，导致钼络合物的分解，沉淀出钼的硫化物。如果溶液中硫离子的浓度比较高还能促使 Fe、Cu、Pb、Zn 的沉淀，形成辉钼矿、黄铜矿、黄铁矿等矿物组合，其简化的反应式如下：



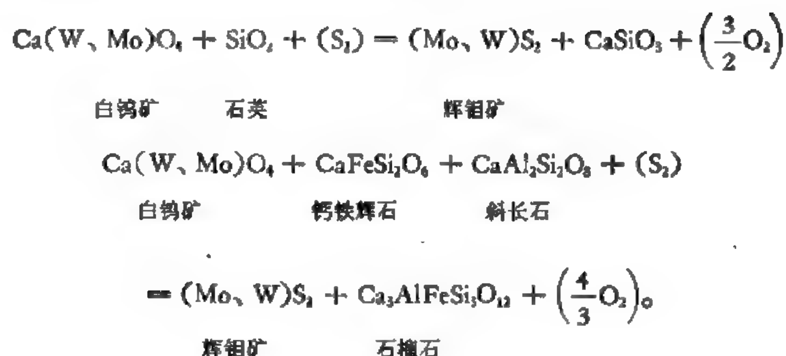
$K_2MoS_4 + FeO + H_2O \xrightarrow{pH<7} MoS_2\downarrow + FeS_2 + 2KOH$，或者 $NaMoS_4 + FeO + H_2O \xrightarrow{pH<7} MoS_2\downarrow + FeS_2 + 2NaOH$。因此，辉钼矿矿化常伴生黄铁绢英岩化。

如果是钙质围岩则往往形成白钨矿、钼钨钙矿、辉钼矿组合。它们同透辉石、石榴石、



$$\underset{\text{白钨矿}}{Ca(W、Mo)O_4} + \frac{1}{2}\underset{\text{斜长石}}{CaAl_2Si_2O_8} + \frac{1}{2}\underset{\text{石英}}{SiO_2} + (S_2) = \underset{\text{辉钼矿}}{(Mo、W)S} + \frac{1}{2}\underset{\text{钙铝石榴石}}{Ca_3Al_2Si_3O_{12}} + \left(\frac{3}{2}O_2\right)$$

长石、石英和硅灰石之间存在如下的平衡关系。



这些反应式的平衡与 f_{O_2}、f_{S_2} 和 T℃ 有依存关系。在交代过程中离开溶液与岩石的最初接触界面不同距离的地方，溶液的成分和温度将随之变化，于是就产生不同的钼矿物和不同的矿物共生组合，形成交代作用的分带性。

В. И. 列哈尔斯基等研究了伟晶岩和气成-热液钼矿床的矿物气液包裹体，确定钼的矿化温度可以在550—90℃之间变化，不同的温度区间形成不同的元素组合的矿化。很明显温度是钼沉淀的重要条件。由于 pH 值是化学作用中极为重要的因素，因此，它也是成矿作用的重要条件（例如 U-Mo 络合物（$[UO_2(MoO_4)_2]^{2-}$、$[UO_2(MoO_4)、(OH)_2]^{2-}$ 等）在 pH > 5.5 和 pH < 11 的成矿溶液中是稳定的）。当 pH 值变化到 3.5—4.5 时（温度 200—250℃），U-Mo 络合物分解沉淀，形成辉钼矿和非晶质铀矿组合。随着pH的增大，铀的沉淀数量增加而 Mo 的沉淀减少。当 pH > 11 时造成 Mo、U 的分离，形成U的单独沉淀。

由于热液的交代作用同 Mo 的沉淀和矿化有密切的内在联系。因此，各种类型的热液矿床，莫不与一定的热液交代建造相联系。在内生的钼矿床中，钼和伴生金属的富集与下列热液-交代建造存在共生关系。从早期的高温交代建造到低温的交代建造，其矿化元素和矿物共生组合如表 5-34。

表 5-34　不同交代岩中钼矿化的元素和矿物组合

蚀变类型 \ 项目	形成温度	元素组合	主要矿物组合
夕卡岩 长英岩	420—240℃	Mo、W、Bi、Be 以 Mo 为主，少量 Cu	钼钨钙矿、白钨矿、辉钼矿、黄铜矿、辉铋矿等
云英岩	380—260℃	W、Mo、Be 共生以 W为主	黑钨矿、辉钼矿、绿柱石、锡石等
绢英岩	320—200℃	Mo、Cu 共生以 Mo 为主	辉钼矿、黄铜矿、黄铁矿等
黄铁绢英岩 硅质岩	200℃	Mo、U 共生以 Mo 为主	辉钼矿、晶质铀矿、黄铁矿等

据国内外的报道几乎无一例外，斑岩钼矿(或斑岩 Cu、Mo 矿床)都与钾交代有关(即使夕卡岩型的 W、Mo 矿床，Mo 的矿化也与晚期的钾交代有关)。从强蚀变带到弱蚀变带(即钾长石化-石英绢云母化-青盘岩化)，SiO_2、K_2O 明显降低，TFe、MgO、MnO 的含量明显的增加，Mo、Cu、Ag 含量显著降低，Pb、Zn、Mn 含量增加，Cu、Mo 与 $K_2O(SiO_2)$ 之间存在正消长关系。我国许多斑岩 Mo 矿、Cu-Mo 矿床的研究表明，矿化部位的 K_2O 含量大于 3%，可用以圈定含矿部位。

原生晕的研究表明，不论是大范围的矿田异常分带，还是小范围的矿床异常分带中，甚至具体到矿体的异常分带中，Mo、Cu、Ag 都是内带的元素组合。在矿田异常模式中，内部带以 Cu、Mo 为主，不同程度的伴有 Au、Ag、W、Sn、K、Rb 等元素，外带经常由 Pb、Zn、Mn、As、Hg、Cd、Ba、Sb、Co、Ni 等元素组成；在矿床异常模式中，Cu、Mo、Ag、Au、K、Rb 等元素组成内带，而边缘带由 Pb、Zn、Mn、Co 等元素组成，围绕中心带呈环状、半环状分布，两带在空间分布上多呈交叠过渡关系。对于具体矿床的原生晕来说，Cu、Mo、Ag、K_2O 在矿体的上方形成狭窄的异常，而 Pb、Zn、Mn、As、Hg 则在矿体外围形成为宽阔的异常带(图 5-12)。矿化剂元素的研究表明，F、Cl 在矿体的上方形成明显的异常，可同 Cu、Mo、K、Rb、Ag 等近程指示元素一起圈定矿体。

因为在矿体或矿体原生晕的垂直分带序列中，Mo 一般位于下部(例如我国东坡钨、锡、钼、铋矿床，其矿石类型下部为 W、Mo、Bi 型；中部为 W、Bi 型；上部为 Sn(Be) 型。Mo 的含量在下部为 1210ppm、中部为 320ppm、上部仅有 40ppm)。钨虽然由下部向上部也有降低之趋势，但是降低的幅度比 Mo 小得多，所以 Mo/W 由下向上亦具降低的趋势，而 Sn、Pb、Zn、Ag 却有相反的变化趋势。例如，上部带 Ag 的含量比下部带增高近 9 倍。因而 Ag/Mo 往往被用作判断剥蚀深度的标志。

目前已积累了许多地球化学标志以区别不同类型的斑岩矿床(表 5-35)。

表 5-35　不同矿化类型的某些地球化学标志

矿化类型	铜的含量(ppm)	钼的含量范围(ppm)	Cu/Mo	主要伴生元素
斑岩钼矿(5)	$n\times10-n\times100$	$n\times10\sim n\times100$	<2	W、Bi、Cu 等
斑岩铜钼矿(2)	$n\times10-n\times100$	$n\sim n\times100$	2—10	Ag、Au、Sn、Bi、Re 等
斑岩铜矿(4)	$n\times10-n\times1000$	$0.n\sim n\times10$	>10	Ag、Au、Re 等

三、表生作用中钼的地球化学

在表生条件的氧化作用下，Mo^{4+} 可氧化为 Mo^{6+}，形成溶解度较高的钼酸或钼酸盐，在溶液中搬运，或呈胶体形式迁移。和钨一样，钼也有形成一系列同多酸和杂多酸的能力。钼在表生作用中能在二种情况下形成较大的富集：在氧化条件下以被锰、铁的高价氧化物所沉淀为特征，在高度还原条件下高钼含量出现在富含有机质和铁硫化物的沉积中。钼在土壤中的含量一般低于 3ppm，但由于钼在表生环境中的富集具有上述特征，因此它在土壤中常发生一定程度的积累。钼在各种表生沉积物中的丰度如表 5-36 所示。

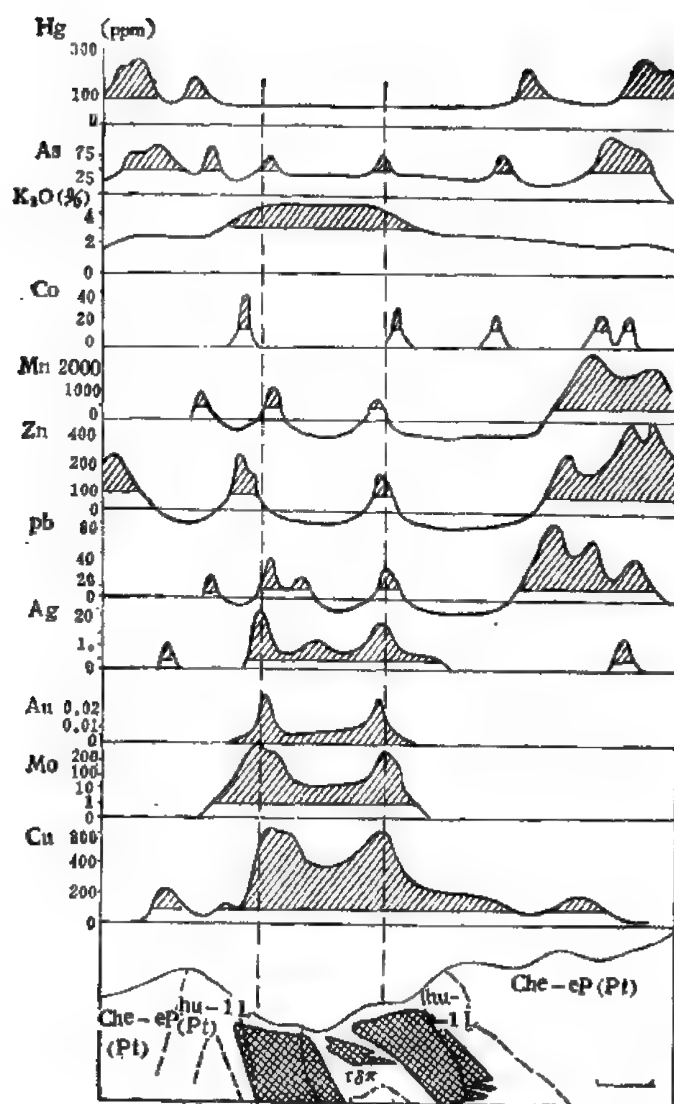


图 5-12 斑岩钼矿及斑岩铜、钼矿床的原生异常分带(据朱炳球，1979)

由于从海水表层氧化环境向下逐渐变到深海的还原环境，经海水中铁、锰胶体的吸附和有机质的吸附，钼沉淀于海底沉积物中，尤其在铁锰结核中富集度最高。因此在海相沉积物中 Mo^{6+} 与 Mn^{4+} 的沉淀有关 (M. Φ. 皮里普丘克，1972)。

表 5-36 钼在各种沉积物中的平均含量

(据 F.T. 曼亥姆等，1978)

沉积物类型		平均 Mo 含量 (ppm)
大陆和浅海沉积物和沉积岩（非缺氧环境）	现代沉积物	2.0
	页岩	0.7—2.0
	砂岩	0.3
	杂砂岩	0.7
	碳酸盐	0.4
深海大洋沉积物	大西洋沉积物	5
	太平洋和印度洋沉积物	4—18
铁锰结核和矿石	淡水结核和矿石	26
	半咸水和浅海结核和矿石	114
	深海结核和矿石	380
	铁矿石	35
	氧化锰矿石	200
铁氧沉积物	现在沉积物	26
	黑色页岩和其它沉积物	70
磷灰岩		11

K. K. 博蒂纳(1973)对海相沉积中钼的分布积聚速率进行了测定，证明河流所提供的钼足以平衡正常深海沉积中钼的沉积速率所需要的量（海底火山喷气提供的钼除外)。在大洋范围内，河水供给海水钼的速率为 4.3 毫克/厘米^2/1000 年。其中 2 毫克/厘米^2/1000 年沉淀到深海沉积物和铁锰结核中，其余 2.3 毫克/厘米^2/1000 年可能就近堆积于浅海沉积物中。

有机质与钼沉淀的密切关系，使黑色页岩和碳质板岩等岩石中钼的含量较高。例如我国下寒武统牛蹄塘组黑色页岩中钼的含量高达 400—900ppm，在局部的钼、镍等多元素富集层位中钼的氧化物可高达 4.69%，在沉积岩中形成高浓度的原始富集。

Mo 在海水中的平均含量为 0.01ppm（维诺格拉多夫，1967)。但不同的海域中 Mo 的含量变化较大。例如，大西洋 26 个地方的海水中 Mo 的测定变化在 12.4—18.0ppb，平均值为 15.7 ppb，而地中海 12 个地方的海面海水和深部海水中钼的测定，变化在 10.2—11.99ppb，平均值为 10.9ppb，比大西洋海水中的钼明显降低。

根据原生硫化物矿物的成分和原生矿石中辉钼矿与其它硫化物总数之比可把辉钼矿床划分为四种类型。在这些硫化矿床氧化带中钼的地球化学特征可用表 5-37 来说明。

钼在有机体中的平均含量为 0.1ppm，在土壤中的平均含量为 2ppm，在植物灰中的平均含量为 20ppm（维诺格拉多夫，1954，1962)。据最新资料，人体中钼的总含量为 9 毫克(施来德，1973)。钼以水为媒界十分活跃地循环于生物和土壤之间。

由风化作用释放出来的钼，在土壤水体中主要以 $[MoO_4]^{2-}$ 络阴离子的形式迁移。植物能够从土塘中吸收这种状态的钼，各类植物中钼的含量如表 5-38。

表 5-38 中可见，草本植物中钼明显偏高。这样，钼就由岩石—土塘—水进人生物体，并最后参与人体的新陈代谢作用。

如果水体中的pH低于 6 时，$(MoO_4)^{2-}$ 将发生聚合反应形成同多酸络合物。这些聚

表 5-37　钼矿床氧化带的地球化学特征

（据 A. C. 米哈伊洛夫，1964）

主要特征 \ 氧化带	氧化带			
	钼钙矿的	褐铁矿-铁钼华	褐铁矿-钼铅华	铀-钼的
原生矿床类型	辉钼矿	黄铁矿-黄铜矿-辉钼矿	含辉钼矿的黄铁矿及多金属矿	铀-钼矿
原生矿石的主要矿物	MoS_2、$CuFeS_2$、FeS_2	FeS_2、$CuFeS_2$、MoS_2	FeS_2、$CuFeS_2$、PbS、ZnS、MoS_2	FeS_2、UO_2、MoS_2、$CuFeS_2$、PbS、ZnS
辉钼矿含量与矿石中其它硫化物的比例	> 1	0.5—0.1	<0.1	0.1—1.0
氧化带中介质的 pH	接近中性 pH 6—8	弱酸到中性 pH 4—6 到 7.5	酸性 pH 2.5—6	弱酸到弱碱 pH 5—8
氧化带中水的离子成分	Ca^{2+}、Na^{1+}、Mg^{2+} HCO_3^{1-}、MoO_4^{2-}	Ca^{2+}、Na^{1+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Cu^{2+}、SO_4^{2-}、HCO_3^{1-}、MoO_4^{2-}	Ca^{2+}、Fe^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Na^{1+}、MoO^{2+}、$MoO(OH)_2^{2+}$、SO_4^{2-}	Ca^{2+}、Na^{1+}、Zn^{2+} Pb^{2+}、Fe^{2+}、HCO_3^{1-}、SO_4^{2-}、MoO_4^{2-} 铀-钼络离子
主要次生钼矿物和含钼矿物	钼钙矿	含钼的铁氢氧化物、铁钼华	含钼的铁氢氧化物和黄钾铁矾、钼铅矿	铀-钼黑、钼钙矿、钼铅矿
次要含钼次生矿物	含钼的铁氢氧化物，铁钼华钼铅矿	钼钙矿、蓝钼矿、钼铅矿、钒钼铅矿	蓝钼矿、铁钼华、铁锰氧化物、铜的次生矿物	含钼的铁氢氧化物、铁钼华、蓝钼矿
钼在溶液中的迁移性质和形成沉淀条件	呈碱和碱土金属的钼酸盐形式强烈迁移，缺乏钼的强烈沉淀剂	呈钼酸，部分呈阳离子络合物形式的弱迁移。钼的强烈沉淀剂是 2 价铁离子	钼主要呈阳离子的形式弱迁移。钼的沉淀剂的作用比前一类的要强烈	钼的迁移形式与强度依原生矿石成分的不同而不同
钼在氧化带中的再分配性质	淋滤作用，尤其是在干燥条件下	钼在氧化带(除厚度小的表层外)中的含量与原生矿石相当	钼在氧化带的上部有一些富集	有时淋滤、有时弱富集
氧化带的特征形成物	矿体中弱蚀变的非金属矿物集合体。浅色色调	与前者相同，但蚀变强度和铁矿化强度较大，乃至形成铁帽	铁帽	同 I 与 II 类

表 5-38　生长在非矿化地区植物灰分中钼的平均含量（ppm）

（据卡依，1960）

元素 \ 类别	草（地表以上部分）	其它草本植物（地表以上部分）	灌木（叶）	落叶树（叶）	针叶树（针叶）	平均值
Mo	34(32)*	19(217)	15(104)	7(118)	5(145)	13(616)

* 括号中为样品数。

合离子易被土壤胶体吸附，植物则无法吸收。上述聚合反应是可逆的，当土壤中水的 pH 增大则可解离出 $[MoO_4]^{2-}$ 络阴离子，并从土壤中释放出来，重新参加生物的循环。当 $[MoO_4]^{2-}$ 进入到富含有机质的还原环境，则被还原成 $[MoO_2]^{2+}$（呈阳离子的形式）被紧紧地固定在腐殖酸上，植物再无法吸收。这种状态的钼要重新参加生物循环，必须经过有机质的矿化过程。

钼已作为微量元素的高效肥料用于提高农作物的产量上。在这里 Mo 的生物化学作用是：1）参与还原氨或参与氨基酸的形成；2）参与固定分子氮的生化过程；3）促进植物体中核酸和蛋白质的生物合成。

许多研究资料业已证明，Mo 积极地参与人体器官组织生理的有关化学过程。据中国科学院贵阳地球化学研究所的报道，在克山病病发区的土壤中相对贫钼或不利于 Mo 的活动。由于病区主食的玉米中钼的含量比非病区明显偏低，因此，他们提出克山病可能由于贫钼的地球化学环境引起的。通过调查，在食道癌病高发区发现相类似的情况。发病区的土壤、水、食物乃至发病人的头发都是贫钼的。虽然钼在人体生理活动中的作用尚未研究清楚，但可以看出钼对人体健康能产生重要的影响（如环境中钼的含量过多则产生有害的影响）。据维诺格拉多夫的的报道，在中性或酸碱性土壤地带含有多量的钼时，使生长的牧草富含钼，家畜（如牛羊）吃了常引起钼中毒病。

四、变质作用中钼的地球化学

据卡罗达和桑德尔（1954）早期的研究数据，在变质作用中钼的含量没有发生明显的贫化和富集（表 5-39）。

表 5-39　明尼苏达（美）地区区域变质岩中的钼含量

（据卡罗达和桑德尔，1954）

岩石类型	钼含量（ppm）
板岩	0.9
板岩-硬砂岩	0.2
千枚岩	0.2—1.2
片岩	0.3
十字石片岩	0.2
花岗片麻岩	0.5

由于沉积岩含有比镁铁质火成岩更多的间隙流体和孔隙，因此在变质过程中最易产生变化。格罗夫尼娅（1970）的研究表明，在岩石不断失去水和挥发分的前进变质过程中，伴随着其中钼含量的减少，区域变质作用中钼的活化转移表现在小范围内。由于新矿物的形成以及变质交代作用和部分融熔产生的分异，因此使岩石中钼的含量分布变得更加不均匀。而在大范围内，区域变质作用则能使从小于一公里到若干公里长的，穿过各种不同岩石类型的剖面中，钼的含量变化减小。这种趋势反映了在较高温度和变生溶液作用下，钼的活动性增加以及钼依原始的浓度梯度减小的方向，扩大活动性增强的特征。

第四节　铋

一、铋的地球化学特征

铋位于元素周期表的第六周期第五族，它的地球化学参数列于表 5-40 中。

因为铋是第五主副族中最后一个元素，所以它比砷和锑表现出更强的金属性，已经不象砷和锑那样显示出两性性质。在矿物中自然铋较之自然砷和自然锑更为常见，铋又以 3 价阳离子为特征，但亦可与硫形成络阴离子 $(Bi_2S_4)^{2-}$。

铋在岩石中是很稀有的元素，它主要分布在硫化物矿床中，铋矿物的主要类型有：1)

表 5-40 铋的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Bi	83	208.98	21.3	9.80	217.3	1560±5	$6s^26p^3$	1.8	0.17
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK值
3-, 0, 3+, 5+	1.548	1.46	0.96 (+3) 0.74 (+5)	7.287	$BiO^{1+} + 2H^{1+} \longrightarrow Bi$, 0.32			3.13 (+3) 6.76 (+5)	11.90(+5)

金属铋及其合金(如自然铋、软铋银矿)，2) 硫化物、硒化物、碲化物及含硫盐(如辉铋矿、硫硒铋矿、辉碲铋矿、斜方辉铅铋矿等)。3) 氧化物、含氧盐、卤素-含氧盐(如铋华、泡铋矿、氟铋矿等)。

最常见的铋矿物是辉铋矿 Bi_2S_3 和铋华 Bi_2O_3，铋华通常是辉铋矿氧化的产物。铋的硅酸盐矿物已知的只有闪铋矿 $Bi_4(SiO_4)_3$ 和铁铋矿 $BeFe_2(SiO_4)_2(OH)$。

从铋矿物的种类来看，因为地壳中的铋除形成少数几个独立的铋硫化物外，它主要是微量的参加到各种常见硫化物中，所以说铋是具有明显亲硫性的元素。

方铅矿经常含铋，它似乎是铋的一个重要的载体矿物，但关于铋在其中存在的形式还不能完全肯定。有一种意见认为铋可替代铅，特别是当 Bi^{3+} 与 Ag^{1+} 在一起可以共同替代 Pb^{2+}，即 $Bi^{3+}\ Ag^{1+} \rightleftharpoons 2Pb^{2+}$。如果铋和银的浓度都很高，硫铅铋银矿的 $AgBiS_2$ 则可能趋向分解。另一种意见则认为铋是以包裹物的形式含在方铅矿中，这些包裹物主要是辉铋矿。更复杂的硫化物——银硫铋铅铜矿、辉碲铋矿、硫银铋矿则相对比较稀少。B. 坎比尔 (1967) 研究过捷克不同地区和不同成因黄铁矿中铋的分布，大多数样品中铋的含量都低于光谱-化学分析的检出下限 (10 ppm)。然而少数样品中铋的含量可达到 10—40 ppm，偶尔可高于 100ppm，最高甚至接近 1,000ppm (仅一个样品)。

关于铋分布的特点可以归纳为以下两点：1) 铋多选择分布在方铅矿中；2) 在所有硫化物中铋的浓度都很低。但应当指出当硫化物中的铋浓度比较高时，多数是由于有少量外来铋矿物混入引起的。

在各种产状的方铅矿中，铋的浓度尽管有很大的变化，但铋的浓度清楚的表现出有随温度增加而上升的趋向。E. 施罗尔 (Schroll) 认为高温成因的方铅矿中铋和银的含量都比较高，其它常见硫化物内铋的浓度则比方铅矿低得多。在闪锌矿和纤锌矿中，多数样品的铋含量少于 1—10ppm，偶尔可达到几百 ppm。黄铜矿中的铋含量，比已经是很低的闪锌矿、黄铁矿还要低，最高的样品也只有几个 ppm。

关于硫化物中铋替代机制的细节，目前还不太清楚。虽然硫化物中有典型的共价键，但考虑到离子半径的大小，Bi^{3+} (1.16 Å) 与 Pb^{2+} (1.20 Å) 比较接近，与 Fe^{2+} (0.74 Å)、Cu^{2+} (0.72 Å)、Zn^{2+} (0.74 Å) 差别比较大，应当认为，这是方铅矿中铋的含量所以比较高的重要原因。

J. R. 克雷格 (1967) 对 Bi_2S_3-PbS 系列的实验表明，在方铅矿中 Bi_2S_3 的最大溶解度在 829±6 ℃ 时为10%(克分子)或 19% (重量)，以后随着温度的下降 Bi_2S_3 的溶解度也

下降。克雷格认为这个固体溶液的系列随着温度而发生变化，完全可以被作为地质温度计(图 5-13)。

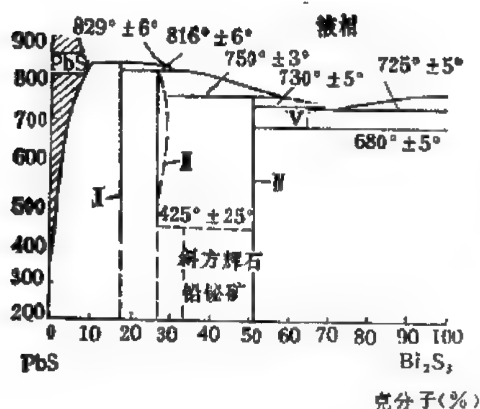


图 5-13　PbS-Bi_2S_3 系列图解(据 J. R. 克雷格)

铋虽然是个亲铜元素，但亦表现出有亲岩的趋向，这可归因于 Bi^{3+} 具有较大的离子半径。象 V. M. 戈尔德施密特指出的那样，硅酸盐矿物内还存在 Bi^{3+} 替代 Ca^{2+}(1.01 Å)的可能，如果这种替代可以广泛进行，铋就有希望集中到富含斜长石的岩石内，也就是说应当集中到玄武岩质的岩石而不是酸性岩中。但 L. H. 阿伦斯 (1967) 的研究结果表明，事实上岩石中并未发生过上述的替代。关于 Bi^{3+} 替代 Ca^{+2} 的唯一实例可能是磷灰石，他对不同地区的 13 个磷灰石进行过分析，有 5 个样品含铋为 5—100ppm，而含量最高的样品产于伟晶岩中，其它样品都低于 1ppm。

至于铋在硅酸盐矿物中的资料很少，从已有资料来看，铋的含量多在 1ppm 以下。

但值得注意的是，稀土元素的矿物中铋与稀土元素的共生关系。已知 Bi^{3+} 与 REE^{3+} (0.88—1.15 Å) 的离子半径和化合物的结晶化学特点都很近似，它们之间有些化合物甚至具有相同的构造。已知在硅铍钇矿 $FeBe_2Y_2Si_2O_{10}$ 中就含有大量的铋。

据 A. G. W. 卡梅伦(1967)以 I 型碳质球粒陨石中铋的含量为依据，计算出太阳系中铋的丰度为 0.164(宇宙丰度的标准:Si = 10^6)。在陨石中，以普通球粒陨石中铋的含量变化比较大，含量自 0.28—7.5ppb，平均为值 3ppb，而碳质球粒陨石和顽火辉石球粒陨石中则含量比较高，为 100—200 ppb (0.1—0.2ppm)，这表明铋常常与重的亲铜元素特别是 Hg 和 Tl 一起进入到球粒陨石中。在铁陨石的陨硫铁相中，铋的含量可达到 180 ppb，这证实了铋有明显的亲铜性。

在月球表面的岩石中，铋的平均含量接近 1 ppb。但据盖纳珀瑟 (Ganapathy) 的计算，铋在月球中的平均含量只有 0.1ppb，也就是说其含量只有地球上含量的 1/40。

从阿波罗-11 至 17 (不包括 16) 所采的玄武岩样品，其中铋的含量分别为 0.43，0.33，0.34，0.26，0.18ppb。这样的含量只有大陆玄武岩中铋的含量的 1/100。但在月球高原地区采的斜长岩质的岩石中，铋的含量稍高些，为 0.1—3.6 ppb。此外在同一地区采的样品中，又以角砾岩及月壤中铋的含量比玄武岩高，平均为 1.5 ppb，对于角砾岩及月壤中铋含量的提高，有些学者认为这与陨石冲击月球时带来的铋有关。

铋在地壳中的丰度，据泰勒(1964)的估计为 0.17ppm，他承认主要是考虑了铋在大陆地壳中的情况。由于铋在酸性岩和玄武岩中的含量基本上一致，有可能代表整个地壳中铋的丰度。因此在正确地计算出铋的地壳丰度之前，还需要累积更多准确的资料。

二、内生作用中铋的地球化学

铋在各种火成岩中的分布，基性岩中铋的含量以非洲南部卡勒的粒玄岩为例，可自

<0.01—0.80 ppm，平均值为 0.15 ppm，酸性岩中为 0.02—0.9 ppm，平均值为 0.18 ppm，在酸性岩中的铋略高于基性岩，硷性岩中则只有 ~0.03ppm（为 5 个样品的平均值）。

Э. A. 杜林-巴尔科夫斯卡娅（1976）详细研究了苏联中亚库拉明山各个时代火成岩中铋的分布，她把分异最强的和没有分异的岩石建造作了对比，发现从早期的基性岩向晚期的酸性岩中铋的含量明显地增加。例如该地区的深成辉长岩-闪长岩-花岗闪长岩的石炭纪（C_3）建造中，从早期到晚期铋的含量变化是：辉长岩和闪长岩为 0.05 克/吨→花岗闪长岩为 0.11 克/吨→斑状花岗闪长岩为 0.21 克/吨→花岗岩为 0.23 克/吨。在浅成的辉长岩-二长岩-正长岩-闪长岩的二叠纪（P）建造中，铋的含量变化是：辉长岩为 0.02 克/吨→二长岩、正长-闪长岩为 0.06 克/吨→正长岩、石英正长岩为 0.11 克/吨。这表明火成岩中铋的富集都发生在每个侵入建造的晚期相中。

此外 L. P. 格伦兰(1976)对美国加利福尼亚州南部的岩基和爱达荷州岩基中铋的含量研究，亦获得了类似的结果，这两个岩基都被认为是辉长岩浆的分异产物。在岩浆的分异过程中，铋都趋向富集在残余岩浆中。在加州南部岩基中铋的含量为 70ppb，其中铋的含量最高的是石英二长岩，平均值为 152 ppb。在爱达荷州岩基中铋的丰度为 50 ppb，其中以花岗闪长岩中铋的含量最高为 56ppb，作者还选择加州南部岩基中三个样品，研究了造岩矿物中铋的分布。

表 5-41 中的结果表明，在辉长岩中的斜长石、紫苏辉石和磁铁矿可能是铋的主要载

表 5-41　加州南部岩基的造岩矿物中铋的分布

岩　石	矿　物	岩石中的矿物含量 (%)	矿物中 Bi 的含量 (ppb)	提供给岩石的 Bi 含量 (ppb)
辉长岩 (SLRM-334)	斜长石	65	7.4	4.8
	紫苏辉石	28	15	4.2
	角闪石	1	26	0.3
	磁铁矿	2	170	3.4
			矿物中 Bi 的总含量	12.7
			岩石中 Bi 的总含量	10.00
云英闪长岩 (BL60-2)	石英+斜长石	75	23	17
	角闪石	7	200	14
	黑云母	18	10	1.8
	磷灰石	0.02	1000	0.2
			矿物中 Bi 的总含量	33.0
			岩石中 Bi 的总含量	64.0
石英二长岩 (EL38-167)	斜长石	34	7	2.4
	石英	33	21	6.9
	钾长石	32	20	6.4
	黑云母	2	29	0.6
	角闪石	1	160	1.6
	磁铁矿	0.5	22	0.1
	紫苏辉石	0.5	47	0.2
			矿物中 Bi 的总含量	18.3
			岩石中 Bi 的总含量	18

体。但由于矿物中铋的总含量偏高可能与磁铁矿中铋的含量偏高有关，也许磁铁矿中有含铋的包裹体，因此岩石中铋的主要载体矿物应当只有斜长石和紫苏辉石。在云英闪长岩中石英+斜长石和角闪石是铋的主要载体矿物，但矿物中铋的总含量偏低较多，这表明还有大量的铋集中在次要的未知相中。在石英二长岩中主要载体矿物是石英和钾长石，次要载体矿物是斜长石和角闪石。

至于在各种副矿物中铋的分布，据Э. A. 杜林-巴尔科夫斯卡娅的资料列于表5-42。

表5-42 库拉明山海西期花岗岩的副矿物中铋的含量表

矿　　物	铋的含量(克/吨)	样品数	矿　　物	铋含量(克/吨)	样品数
褐帘石	10	11	榍　石	25	10
磁铁矿	200		磷灰石	20	10
砷黄铁矿	70	2	锡　石	600	2
黄铜矿	80	3	钍　石	70	1
方铅矿	900	2	黄　晶	2000	1
黄铁矿	60	30	氟　石	20—1000	30

上述的情况表明：所有造岩矿物和副矿物中的铋都是分散的，它的总含量中约有60%含在长石内，岩石中铋的富集是作为副矿物出现的铅、砷及其它元素的硫化物、稀土矿物中的硅铍钇石和褐帘石、含氟矿物的氟石和黄晶。应当指出：目前尚不能肯定造岩矿物中所有的铋是否都以类质同象形式存在，很可能有一部分铋是以磷灰石、榍石、锡石、褐帘石及其它富含铋的矿物以微包裹体的形式含于造岩矿物（如暗色矿物的黑云母、角闪石，淡色矿物的石英和长石）中。

由于岩浆分异作用过程，铋的特点是趋向富集在残余溶液中，也就是说典型的铋矿物应当出现在花岗伟晶岩和各种类型的热液矿床中。在这个阶段，铋与锑、砷相对比，铋往往析出在砷矿物之后而在锑矿物之前。

因为铋矿物广泛分布在与花岗岩有关的热液矿床中（例如我国华南的伟晶岩及高温热液钨矿床，就经常含有辉铋矿和自然铋，云南个旧锡矿床中也含有辉铋矿），所以在伟晶岩及高温热液阶段，铋钨和铋锡的共生是很普遍的现象。此外还有中温热液的铜铋矿床，以辉铋矿、自然铋及含硫盐类的铜矿物共生于多金属矿床中。铋与镍钴的硫化物、砷化物共生的自然铋矿床也属于这一类。而火山岩中低温热液矿床著名的有玻利维亚的泰斯那锡铋矿床，它被认为是火山作用晚期阶段的产物。近期火山作用形成的气成矿物中也有铋矿物。众所周知，在意大利西西里岛北部火山口附近的升华物里就含有辉铋矿。

三、表生作用中铋的地球化学

由于没有关于铋在岩石风化时行为的资料，因此只能从铋矿床的氧化带中了解铋的一些活动规律。从铋的物理化学性质来看，铋应当具有最大的水解能力。据C. C. 斯米尔诺夫(Смирнов)指出，辉铋矿在 $H_2O + O_2$ 或 H_2SO_4、$Fe_2(SO_4)_3$ 的影响下能形成硫酸铋(即 $Bi_2S_3 + 6O_2 = Bi_2(SO_4)_3$)，这种硫酸盐很不稳定，甚至在酸性溶液中也能水解生成硷式硫酸盐，最后转变成氢氧化铋 $Bi_2O_3 \cdot nH_2O$。因为当水中有 CO_2 存在时，则形成铋的

碳酸盐，这些都是非常难溶的化合物，所以铋华 $Bi_2O_3 \cdot nH_2O$ 和泡铋矿 $Bi_2O_2 \cdot CO_2 \cdot nH_2O$ 是氧化带中最常见的铋矿物。在铜铋硫化矿床的地下水中，由于受硫酸的影响，铋的浓度可以从 1 微克/升 (pH7—8) 增加到 100 微克/升 (pH4)，但当地下水循环进入中性介质的条件下，铋将迅速产生沉淀，因此使地下水中铋的含量强烈下降。

据 C. R. 波士沃尔 (Boswell) 的分析，发现南极湖水中铋的含量比较高，有几个样品在 2ppb 以上(最高的为 7.1ppb)。而海水中铋的含量比较低(如北大西洋表层水中含铋为 0.033 ppb，2000 米深的海水中含铋只有 0.015 ppb。

在沉积物中铋的分布可以苏联中亚塔吉克盆地的沉积岩为例 (图 5-14)。

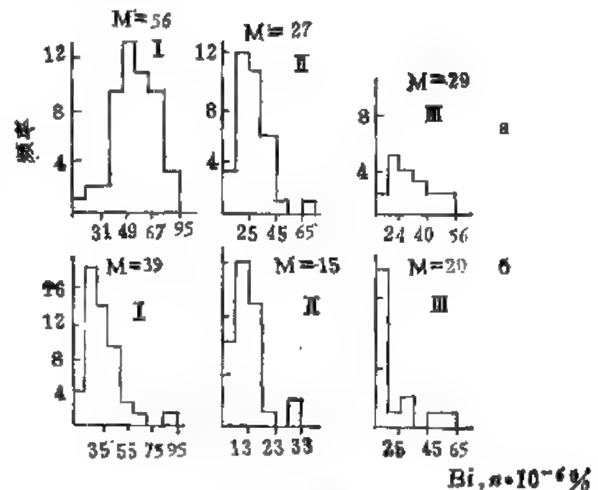


图 5-15　塔吉克盆地下白垩纪砂岩、页岩中铋的含量直方图

a——粘土岩；б——砂岩；I——海岸相沉积；II——盆地西北部边缘的陆相沉积；III——盆地东部边缘的陆相沉积；M——为铋的平均含量

根据 Д. Н. 帕恰江诺夫 (Пачаджанов) 分析的结果，这些沉积岩中铋的含量比 A. П. 维诺格拉多夫计算的沉积岩中铋的平均含量 ($1.10^{-6}\%$) 高一个数量级。而粘土岩中比砂岩中铋的含量高 1.5—2 倍，在 II 和 III 类粘土岩中又比同类砂岩中铋的含量高 1.5—1.9 倍，海相粘土岩中比陆相粘土岩中铋的含量高，这种变化显然与沉积物补给区的地球化学特点有关(例如海岸相砂岩中铋的含量高，可能与海岸条件下富集的重矿物有关，但这种岩石中的铋具有离散的趋向)。

在 II、III 类的石灰岩中铋的含量为 $0.72 \cdot 10^{-5}\%$ 和 $0.12 \cdot 10^{-5}\%$。

应当指出：有机沉积物中特别富含铋(例如 M. 温林格 (Weninger) 测定过南极和阿尔卑斯东部含煤及沥青的沉积物内含铋为 1—10ppm，平均值为 5.5ppm。澳大利亚的有机沉积物中全岩样含铋为 0.02—4.1 ppm，平均值为 1.1 ppm，而其中的挥发分及 HF 酸不溶解部分中含铋为 0.1—20ppm，平均值为 3.5ppm，后者比前者高出 2 倍多。

L. H. 阿伦斯测定过太平洋、大西洋及印度洋中 26 个锰结核中的铋含量，其范围是 0.5—24 ppm，平均值为 7 ppm，这在沉积物中是很高的铋含量。

有关铋的生物地球化学资料很少。因 J. J. 格尼 (Gurney) 用化学光谱法(检出下限为 1 ppm) 测定了 10 个磷酸钙(鲨鱼齿、鲸骨和磷酸盐结核)样品均未检出铋，故目前常用的还是 I 和 W 诺达克 (1940) 测定的数据，他们发现各种海相动物干物质中，铋的含量为 0.025—0.6ppm，其中以海绵和水母中铋的含量为最高。

四、变质作用中铋的地球化学

M. 温林格发现含石墨岩石中铋的含量明显地高于一般的火成岩和沉积岩，但与有机沉积物的含量相似 (例如阿尔卑斯东部的变质岩中铋的含量是：石墨片岩中为 6.5 ppm，

石墨千枚岩中为3.1ppm，石英千枚岩中为0.75ppm，滑石千枚岩中为2.1ppm)。由于含石墨岩石有它的特殊性，它的变化不能用以说明一般变质岩中铋的变化的规律，因此没有多大的实际意义。此外 R. R. 布罗克兹（1961）亦分析了挪威和南部非洲的榴辉岩，其中铋的含量分别为 0.07 ppm 和 0.05 ppm。 南极的灰色片麻岩中铋的含量比较低，为 0.04 ppm。

第六章 亲铜成矿元素

第一节 铜

一、铜的地球化学特征

铜位于元素周期表的第四周期第 I 族中，与 Ag、Au 同为该族的副族。自然界中铜的稳定同位素及其相对丰度如下：Cu^{63}——68.94%；Cu^{65}——31.06%，至今仍未发现此二种同位素的自然分馏现象。

铜是一种玫瑰色或紫红色的金属，导电率高。其主要地球化学参数见表 6-1。

表 6-1 铜的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子密度（克/厘米³）	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度（ppm）
Cu	29	63.55	7.1	8.92	1083	2595	$3d^{10}4s^1$	1.8(+1) 2.0(+2)	55
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径（Å）	离子半径[Å(6配位)]	电离势（电子伏特）	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
0,1+,2+,(3+)	1.278	1.17	0.96 (+1) 0.72 (+2)	7.724	$Cu^{2+} \longrightarrow Cu$, 0.3402			2.78 (+2) 1.04 (+1)	0.70 (+1) 2.10 (+2)

铜原子的结构复杂，电子构型为 $3s^23p^63d^{10}4s^1$，与同周期中第一族的主族元素钾一样，在 $4s$ 电子层上都只有一个电子，但两者除形成 +1 价的化合物外，很少相似。因铜在次外层比钾多 5 个 $3d$ 轨道，而 18 电子的壳层对于核电荷吸引最外层电子的屏蔽效应远不及 8 电子的壳层有效，故铜原子核对最外层电子的吸引力要比碱金属强，铜原子的体积和半径相应要小得多，密度大，最外层电子不易失去，这使铜的电离势比较高，成离子键的倾向小。由于自然界中铜与氧的亲合力弱，其氧化物不稳定，只有在强氧化条件下才能形成。因此赤铜矿（Cu_2O）及黑铜矿(CuO)分布不广，且在还原条件下易还原成自然铜。铜离子半径小，主极化能力强，这就使铜易与离子半径大、被极化能力强的硫、硒、碲、砷、锑及铋等元素的离子成共价键(成带金属性)结合，并且还易形成各种络合物。铜具有强的亲硫性，是亲硫元素的典型代表。自然界中铜主要成硫化物和含硫盐矿物存在。但铜的亲硫性较铁为强，而铁的亲氧性较铜强，这也是铜的主要地球化学特征。

自然界中，铜主要呈独立矿物或以类质同象形式参加到硫化物中。

铜的主要工业矿物是：自然铜 Cu，辉铜矿 Cu_2S，铜蓝 CuS，黄铜矿 $CuFeS_2$，黝铜矿 Cu_3SbS_3，斑铜矿 Cu_5FeS_4，斜方硫砷铜矿 Cu_3AsS_4，方黄铜矿 $CuFe_2S_3$，砷铜矿 Cu_3As，赤铜矿 Cu_2O，孔雀石 $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ 和蓝铜矿 $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ 等。

如上所述,因铜主要形成共价键或带金属键的化合物，不形成典型离子键的化合物，故以离子化合物为主要基础而导出来的结晶化学规律对铜的化合物不太适用。在硫化合物中离子间的类质同象置换的规则具有更复杂的特点。Cu^{+1} 与 Na^{+1} 的离子半径几乎完全一样（0.96 Å)，但两者却不能产生尖质同象置换。因为 Cu^{+1} 的电负性为 1.8 而 Na^{+1} 的电负性为 0.9，所以 Cu^{+1}-O 键比 Na^{+1}-O 键具有更多共价键的特点。硫化物中离子类质同象置换要受矿物结晶构造、共价半径,元素与硫的键长等因素控制，铜在硫化物中主要进入四面体配位的晶格中，同时 Cu 也与其它易成四面体配位的离子在硫化物中呈类质同象置换。

这些离子的四面体共价半径（Å）为:

Ge	Cu^{2+}	Zn	Ga	In	Cd	Ag
1.22	1.35	1.31	1.26	1.44	1.48	1.53

由上列数据看来，铜最易参加到闪锌矿的晶格中（两者晶格构造相同，共价半径相似)，Cu 与 Ag、Au 也可以产生类质同象置换,但因共价半径相差较大，只能在高温下形成固溶体,冷却即分解。

造岩矿物中 Cu 经常呈分散状态,黑云母会铜量达 100ppm，黑云母是 Cu 的宿主矿物之一,其中 Cu 的存在状态尚不太清楚,可能是呈黄铜矿的细微包裹体形式。

铜也常以自然铜的形式存在,主要在还原条件下形成(如在玄武岩及铜矿床氧化带下部的还原带中的自然铜)。

铜在自然条件下主要有三个价态：Cu^{0}、Cu^{1+} 及 Cu^{2+}。1 价铜离子在自然界中不稳定,稍还原即成自然铜,稍氧化即成 2 价。只有在硫化矿床的氧化带中具有特定的氧、硫离子浓度比的条件下才能存在。1 价铜化合物的溶解度不高,活动性很弱,在硫化物矿床的氧化带中很容易沉淀下来。Cu^{2+} 在强氧化作用的影响下才能形成，是 Cu 的主要存在形式。Cu^{2+} 在地表或近地表的自然水富氧及高硫的条件下都能形成。热液作用中 Cu 也以此形式集中。

（二）宇宙及地球中铜的丰度

据戈尔斯（Golss，1969）资料,太阳光环中铜的原子丰度为 160（以 Si = 10^6 原子为标准)。

不同类型陨石中 Cu 的平均含量见表 6-2。顽火辉石球粒陨石,碳质球粒陨石及铁陨石中富含 Cu，而无球粒陨石中含 Cu 最低。陨石中 Cu 的分布是不均匀的。这与细粒的自然铜在陨石中的产状有关。陨石中的陨硫铁是 Cu 的主要载体。陨石矿物中 Cu 的含量是：金属矿物＞陨硫铁＞硅酸盐,陨石条件下 Cu 的亲硫性与亲铁性相近。

月球物质中 Cu 的含量变化不大,月球玄武岩中铜的含量为 11.1—9.7ppm，比大陆玄武岩低得多,角砾岩中含 Cu 为 1.5 ppm，月尘中含 Cu 为 10.9—11.5 ppm。

地球中 Cu 的含量为 140ppm（据黎彤，1976)。在 1955 年以前各家估计地壳中 Cu 的平均含量为 100 ppm，1955 年以后估计为 55 ppm。大陆地壳中铜的含量为 55 ppm（泰勒，1964)，海洋地壳中由于铁镁矿物含量较多,因此 Cu 的含量要高于大陆地壳，未经局部熔融及未析出过 Cu 的上地幔物质中 Cu 的浓度为 96ppm（卡特，1970)。地壳中 Cu 的平均含量并不高,但却能富集成矿床。

表 6-2 各类陨石中 Cu 的丰度(ppm)

(据 J. 济曼等，1973)

陨石类型	Cu 的含量范围	Cu 的平均含量	陨石类型**	Cu 的含量范围	Cu 的平均含量
Ce (26)*	76—435	174.5	P	143—240	198.5
CH(68)	48—205	102.4	M	166—200	179.3
CL(110)	52—157	98.5	H	<1.5—189	124.6
CLL(23)	60—239	87.4	O_{gg},O_g	79—545	146.4
CHL(CC_3)(27)	77—299	145.1	O_M	80—390	166.7
CC_2(13)	90—276	142.6	O_f,O_{ff}	95—400	185.5
CC_1(9)	148—278	182.0	D	1.3—1500	273.3
非球粒陨石(22)	1—24	8.1			

*为样品数；**为类型代号：P——橄榄陨铁，M——中铁陨石，H——六面体铁陨石，O_{gg}——极粗粒八面体铁陨石，O_g——粗面八面体陨石，O_m——中粒八面体铁陨石，O_f——细粒八面体铁陨石，O_{ff}——极细粒八面体铁陨石，D——富镍角砾铁陨石。

二、内生作用中 Cu 的地球化学

铜在各种火成岩中的平均含量见表 6-3。

表 6-3 各种火成岩中铜的平均含量

(据维德波尔，1961)

岩　石	超基性岩	基 性 岩	中性岩*	正 长 岩	酸 性 岩	
					富 Ca	贫 Ca
含量(ppm)	10	87	35	3	30	10

* 据维诺格拉多夫。

由表可见，其含量差别较大：基性岩中的含量最高，中性岩中次之，超基性岩和酸性岩较低，碱性岩最低。这一变化规律与岩石中硫的有效浓度大体相应(图 6-1)。

铜矿的成矿母岩主要是基性岩与中性岩及中酸性岩石。除它们中 Cu 的原始浓度较高外，同时促使 Cu 沉淀的硫的浓度也高。

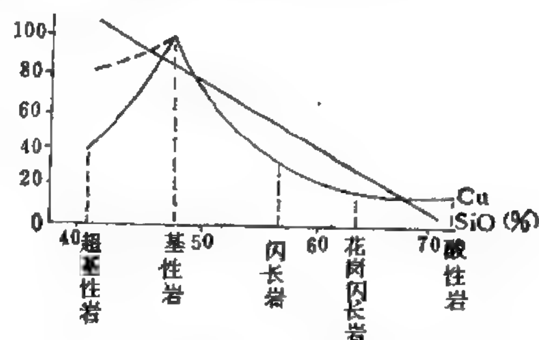


图 6-1 火成岩中 Cu、S 的含量曲线

我国各类火成岩中 Cu 的含量随着岩石基性程度的增加而相应地增高(表 6-4)。同类型岩石中浅成相或次火山岩相的铜含量与深成岩相比，其含量略有增高。因而 Cu 矿的主要类型——斑岩铜矿主要与中酸性的浅成侵入体有关。

我国同类型花岗岩中 Cu 的含量有随着花岗岩的时代从老到新递减的趋势(表 6-5)。

岩浆结晶作用中，铜可以富集形成矿床，但限于基性岩类。来自上地幔的基性-超基性岩浆，在早期结晶阶段，因结晶化学性质之故，Cu 不参加到 Fe-Mg 硅酸盐矿物晶格中，在岩浆结晶过程中因温度下降而发生熔离作用，岩浆中的硫化物和硅酸盐成互不相溶

的二相，铜与其它亲硫元素一起主要进入硫化物熔体中，形成岩浆熔离矿床。据实验资

表 6-4　我国各类火成岩中 Cu 的含量

（擺引玉，1975）

	酸性岩	酸性-中性岩	中性岩
深成岩	27	46	43
浅成侵入体		59	51

注：H——六面体铁陨石，O_{gg}——极粗粒八面体铁陨石，O_g——粗面八面体铁陨石，O_m——中粒八面体铁陨石，O_f——细粒八面体铁陨石，O_{ff}——极细粒八面体铁陨石，D——富镍角砾铁陨石。

表 6 5　华南不同时代花岗岩中 Cu 的平均含量（ppm）

（南京大学地质系，1966）

花岗岩时代	雪峰期	加里东早期	加里东晚期	印支期	燕山早期	燕山晚期	平　均
平均含量	28	23	20	13	16	12	20

料，基性-超基性岩中铜镍矿化的温度约在 1200—860℃ 之间，此范围内岩浆的基性程度高，硫化物晶出的温度高，含镍量也高。温度下降则含铜量高，Ni 与 Cu 有反消长关系。岩浆硫化铜镍矿床的形成主要取决于岩浆中硫的有效浓度，而硫的有效浓度又随着岩浆中 SiO_2 含量的增加而下降，因而基性-超基性岩可以有深部的熔离（伴生）或结晶分异（同生）的硫化铜镍矿床，酸性岩则否。

由于硫化物和硅酸盐两相的成分受岩浆熔融温度的统一控制，有一定的对应关系，因此超基性、基性岩的成分，特别是 MgO(FeO) 的含量可以作为间接的找矿标志。而镍黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿的比例和 Cu/Ni 则可作为判断富铜贫铜的标志。

1）相对富铜贫镍矿化：岩石成分 MgO 约 8—12%，相当于超基性岩中相对酸性的橄榄辉长岩类，形成温度也相当低，约 860—1000℃，该熔体的硫化物是黄铜矿型（主要是黄铜矿，偶见方黄铜矿、磁黄铁矿和镍黄铁矿），矿石成分 Cu > Ni，Pd > Pt。

2）相对富铁贫铜矿化：岩石成分 MgO 为 12—25%，较前者基性程度高，相当于辉橄岩-橄榄岩类，形成温度较高，约 1000—1200℃，这部分硫化物熔体的熔点较前者为高，流动较前者为低。矿石矿物主要是磁黄铁矿、镍黄铁矿，而黄铜矿少，矿石成分中 Ni > Cu，Pt > Pd。

以上是两种类型的端员类型，在自然界常见者为二类的混合型的铜镍矿化。

对于富铜贫镍矿化的最佳指示元素组为 Cu、Ag、As、S 及 Cu/Ni > 1；对于贫铜富镍矿化最佳指示元素为 Ni，Co，S 及 Cu/Ni < 1。

（一）影响硫化物矿床形成的地球化学因素

1）硫和亲硫元素的浓度和岩浆成分：当前两类元素的含量高时，有利于熔离矿床的形成。因为硅酸盐岩浆的主要成分中 Fe 的亲硫性最强，岩浆中硫化物或硫主要是通过氧化铁的媒介作用而熔解的，组成 Fe-O-Si-Ni-Cu 系统（硫化物矿石中常见磁黄铁矿就是例证）。所以岩浆中氧化铁的含量高能增加硫的溶解和降低其熔离的温度。

2）因 Ca、Mg、Al 和 Na 的氧化物有相反的作用，故岩浆同化围岩自然也会影响到熔离作用。

3）挥发分对于增加硫化物在岩浆中的熔解度和降低它们的熔离温度都有一定的影

响。

玄武岩中 Cu 的含量较高，为 40—60 ppm，海洋玄武岩中更高(太平洋、大西洋中的样品为 77ppm)，有时还有区域性增高的现象，富含 Cu 的玄武岩浆冷却以后，铜与硅酸盐相分离，在少硫的还原条件下，玄武岩中的 Cu 富集成巢状、豆状、块状或浸染状的自然铜矿体。

碱性岩中含 Cu 量极低，有时也见有较高的含量(如扎伊尔的"霞石岩浆湖"在夜间能闪耀出绿色的火焰，就是因含 Cu 引起的)。铜的矿化与碱性岩基本无关，但有少数例外(如南部非洲特兰士瓦省的帕拉博腊Cu矿床即产在与基性超基性杂岩有关的碳酸岩中。

伟晶岩作用有时可使Cu发生富集，且少数伟晶岩的黑云母中Cu的含量可达 30ppm。

气成-热液及热液作用中，Cu 可以产生富集形成一系列有价值的矿床，矿化的母岩主要是中性及中酸性岩体。热液中 Cu 的来源主要是：1）来自上地幔。Cu 的矿化与地幔的分熔和分异形成的火成岩（基性和中性岩）有着成因上的联系。世界上大型的热液 Cu 矿床中硫的同位素均为陨石型。2）铜也可以通过热液对已冷却的岩浆熔体的淋滤而得。这可通过岩浆侵入体和与之共生的铜矿床之间 Cu 的浓度有一定的相关性而得到证实。如美国亚利桑那州的南部、中部及西部的深成岩中有 Cu 的矿化，该岩石及铁镁矿物中 Cu 的含量均高。而不列颠哥伦比亚，则没有 Cu 的矿化，该区深成岩中只具有正常的 Cu 的浓度。热水溶液的 pH 值大小能影响到 Cu 从岩石中淋滤析出。酸性水比中性和碱性水更能提取 Cu。热液中氯化物的浓度高，可以大大增加从安山岩中提取Cu的数量，甚至还可提取相当数量的 S(伊利斯，1968)。

热液中Cu的迁移方式主要呈氯的络合物及硫氢络合物等形式(如$[Cu(HS)_3]^{1-}$、$[CuS(HS)_3]^{3-}$、$[CuCl_3]^{2-}$ 及 $[CuCl_3]^{1-}$ 等)。热液迁移过程中条件的变化，络合物分解而产生Cu的沉淀。随着介质条件不同，特别是 Fe、O 及 S 的浓度差别，Cu 可以沉淀出不同的矿物组合（图 6-2）。

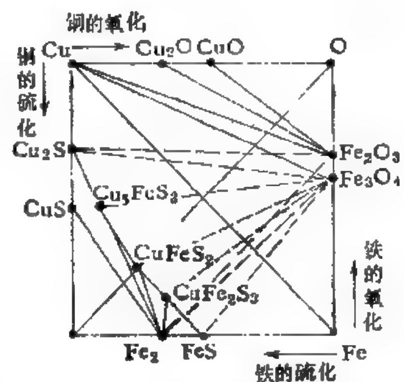
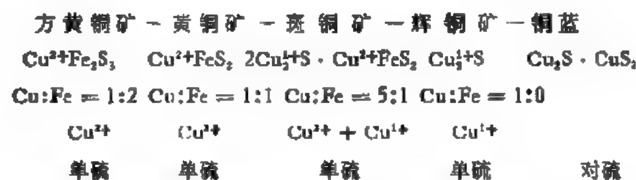


图 6-2 S、O、Fe、Cu 系统中矿物的主要共生组合(武汉地质学院，1977)

因为在温度高，深度大时，H_2S 分解少，硫离子浓度低，活动氧更少，此时 S 居次要地位，所以早期形成单硫铁铜矿物：磁黄铁矿 $Fe^{2+}S$ 和黄铜矿 $Cu^{2+}Fe^{2+}S_2$。后期温度渐低，硫的浓度增高，形成铁铜的对硫化物：黄铁矿 $Fe^{2+}S_2$、铜蓝 $Cu_2^{1+}S \cdot Cu^{2+}[S_2]$。它们依次变化如下：



方黄铜矿	黄铜矿	斑铜矿	辉铜矿	铜蓝
$Cu^{2+}Fe_2S_3$	$Cu^{2+}FeS_2$	$2Cu_2^{1+}S \cdot Cu^{2+}FeS_2$	$Cu_2^{1+}S$	$Cu_2S \cdot CuS_2$
Cu:Fe = 1:2	Cu:Fe = 1:1	Cu:Fe = 5:1	Cu:Fe = 1:0	
Cu^{2+}	Cu^{2+}	$Cu^{2+} + Cu^{1+}$	Cu^{1+}	
单硫	单硫	单硫	单硫	对硫

这说明随着硫浓度的增加，发生了铜正价降低(由 $Cu^{2+} \longrightarrow Cu^{2+}$ 与 Cu^{1+} 并存 $\longrightarrow Cu^{1+}$)，硫的负价降低(由单硫 $S^{2-} \longrightarrow$ 对硫 $[S-S]^{2-}$)。Fe、Cu 硫化物中 Fe/Cu 比值降低(Fe/Cu 比值由 $2 \rightarrow 1 \rightarrow 0$)，Fe 逐渐从 Fe、Cu 的硫化物中被 Cu 排出，由 Fe、Cu 硫化物变为 Cu

的硫化物和磁铁矿（$Fe^{2+}O \cdot Fe_2^{3+}O_3$），Fe 正价增高（$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$、$Fe^{3+}$ 并存)的趋势，即 Cu 还原、Fe 氧化、硫氧化的趋势。

由于温度、深度降低，活动氧的作用逐渐代替硫而居主导地位，Fe^{2+} 变 Fe^{3+}，并被氧从 Cu、Fe 硫化物中夺去。由斑铜矿和磁铁矿组合最终变为辉铜矿和赤铁矿组合，完成了高铁氧化物和低铜硫化物的分离过程。铁与氧的亲合力强于铜与氧的亲合力，而铜与硫的亲合力比铁与硫的亲合力强。因此 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 愈多，则从铜铁硫化物中分出的 Fe 就愈多，形成铁的氧化物也愈多。而 Cu 则留在硫化物中形成贫铁直至无铁的硫化物。所以随着氧化作用的加强，Cu、Fe 因与硫、氧结合的倾向不同而逐渐分离。Cu 以什么形式沉淀析出就与 Fe、S 的浓度及氧化还原条件有着密切关系。

铜的亲硫性和铁的亲氧性对于 Fe-Cu 矿床的垂直和水平方向上各种矿石类型的变化和分带有着特别重要的意义。Cu、Fe、S 及 O 相争夺是形成多种铁铜矿床的内在因素。

热液中铜的析出与富集，在高温的气成-热液阶段、中温及低温热液阶段都可以发生，能形成气化-热液交代型的夕卡岩矿化，斑岩铜矿、黄铁矿型 Cu 矿及脉状充填矿床。

与夕卡岩铜矿化密切相关的主要是中性到中酸性钙碱系列的岩石产生的气成-热液，即二长花岗岩-花岗闪长岩-石英闪长岩-闪长岩类。Cu 与 W、Sn 及 Mo 伴生时，母岩的石英(其次是钙长石)增高，过渡到酸性花岗正长岩-花岗岩类。Cu 与 Fe 伴生，母岩中石英略减，斜长石、铁镁矿物略增，过渡到较基性的辉石闪长岩类。Cu、Pb、Zn 和黄铁矿伴生时，母岩中钾长石略增，过渡到碱性的花岗二长岩-石英二长岩类，并趋浅成。母岩中钾、钠总重及其相对含量对矿化类型也有重要影响。总量偏低，而 Na ＞ K，与 Cu 伴生的 W、Sn、Mo 矿化增强。含矿母岩较不含矿岩浆岩中 Cu 及 S 的含量增高。据桂林冶金地质研究所资料，含 Cu 岩体含 Cu 量 ＞20 ppm，成矿岩体中含 Cu 量为 30—40 ppm。围岩成分对铜矿化也有影响，有利于铜矿化的是白云质灰岩。早期高温阶段 Fe 析出，中期温度降低，溶液因硫(砷)浓度增加而变成酸性，在 Fe 大量析出并很少得到上升溶液补充后，铜、钴浓度增高，交代磁铁矿形成黄铜矿、钴磁黄铁矿或毒砂等。因磁铁矿及夕卡岩富铁矿物中的 Fe 起了铜、钴等硫化物的沉淀剂的作用，故要在磁铁矿化地段内侧找铜。

矿化蚀变是：Cu-Mo 矿化是内带的红长石化(钾长石化)及外带的绿泥石化。

国外经常发现夕卡岩铜矿与斑岩铜矿相邻。我国长江中、下游一带也有类似的情况。

另外，热液阶段中铜可以富集成各种脉状体。气成-热液及热液阶段中铜的富集作用往往与火山作用有着密切关系。斑岩铜矿就是与弱酸性的钙碱系列的浅成侵入体（次火山岩相-斑岩)密切相关的。此系列的岩浆作用末期，熔浆成分主要是碱性富钾的水-硅酸盐体系。由于斑岩是来自上地幔硅镁层，原始含 Cu 及 S 较高，挥发性气体以卤素 Cl 为主，也有不同含量的 Br、I、F、B、F、S、CO_2 和 H_2O 等。因此这些气体溶浆可与金属产生易溶易迁移的金属络合物。这种粘度小、流动性大、碱性富 K 及含金属络合物的低温气体、熔浆透过未完全凝固的已晶出矿物之间的空隙，上升到顶部或边部，若遇脆性盖层则可以形成内生爆发角砾破碎带。

斑岩的矿化与蚀变是同时形成的。分带明显，由中心向边缘可分为：钾化带，似千枚岩化带，泥化带，青盘岩化带。Cu 的富集主要集中在钾化带及千枚岩化带，开始矿化蚀变温度是 700—600℃，相当于岩浆作用末期，而矿石矿物形成的温度大部分是 350—250℃ 或更低些，属中低温热液型。这表明斑岩型 Cu 矿床的形成是经历了从岩浆结晶末期的

高温自变质阶段,直到中低温热液阶段的长期发展过程。K-Ar 年龄测定的结果也表明侵入与矿化时间接近。

一般说来,Cu 的矿化与中性斑岩关系密切,Mo 的矿化与酸性斑岩关系密切,而 Cu、Mo 矿化同时并存时,相应地斑岩为中酸性,Cu 与 Mo 成反消长关系。

因斑岩铜矿蚀变带中,K_2O/Na_2O 的比值出现规律性的变化,接近斑岩铜矿时比值规律性地增加,故可用它来圈定蚀变带及矿化带。

Rb、Sr 及 Rb/Sr 比值也有相似的规律性,且更明显。例如加拿大大不列颠哥伦比亚省的斑岩铜矿中,Rb 的浓度由蚀变带的边缘向核心部分明显增高。Sr 与 Rb 相反,边缘带最高,向内渐减。Rb/Sr 比值由边缘向中心渐增,比值 > 0.1 的等值线围绕矿体的四周分布。江苏安基山斑岩铜矿中 Rb/Sr > 0.1 范围基本上与矿床的投影是一致的。

此外,其它微量元素也呈现出规律性的变化,自外、上向内、下为: Ba-As-Sb(Ag、Pb、Zn)-Au-Bi-(Cu, Mo)-(Sn、Co、W、Be)。

一些斑岩铜矿的蚀变分带与包裹体形成的温度及盐度之间存在着广泛的关系。钾长石、黑云母蚀变带的中心带中(除中心部位外,通常情况较好),液态包裹体盐度高,而外围泥质蚀变带中包裹体盐度低得多,因而液态包裹体可以帮助评价岩体的含矿性,或作为确定较好矿化地段的标志。

矿物中微量元素的研究也能清晰地发现异常,在成矿及热液蚀变过程中很多微量元素都倾向于富集在 Fe、Mg 质造岩矿物中,其中又以黑云母的 Cu 含量最为明显(如美国亚利桑那州南部某岩体,与斑岩 Cu 矿有成因联系,岩石含 Cu 量达 300 ppm,而黑云母中 Cu 的含量达 10000 ppm),故黑云母比全岩样品能更清楚更普遍地表现出矿化。

海底火山喷发所产生富 Cu 气成-热液也能引起 Cu 的富集,成矿物质与玄武岩浆同源。在大规模喷发的间歇期,含卤素、硫质、碳酸质的火山喷气为持久的活动因素,随着温度下降形成热液,Cu、Pb、Zn、Fe 等呈复杂的络阳离子随之迁移。其中一部分在上升途中充填火山岩,形成细脉浸染状矿化,大部分在海底与海水相混。海水中溶有火山喷出的 H_2S 时,能促使络阳离子分解和亲硫元素的沉淀,最先沉淀的是 Cu 的硫化物(因 Cu 的亲硫性最强),依次是 Zn、Pb、Fe、Mn。由于火山岩和海水均可供给 Fe 离子,因此大量沉积成层状的黄铁矿。这就是上部为整合的层状含 Cu 黄铁矿,向下逐渐过渡为网脉状并连接枝状黄铜矿矿床的原因。另一部分矿质在 H_2S 不充分的条件下较长时间保留在海水中,从喷发中心向海底凹地形成矿化分带。在火山活动的中心附近气成热-液交代强烈,向远处逐渐过渡到正常的陆源沉积矿化。矿化围岩由火山岩过渡到沉积岩互层,直到远处的纯陆源沉积岩。

综上所述,内生铜矿床形成环境(深度、温度)变化很大,其地质环境更是复杂多样,但它们的矿物组合及矿石构造往往有很大的稳定性。矿物组合与矿石构造是成矿的一些基本地球化学特征的反映。我国内生铜矿床的基本地球化学特征如下(据桂林冶金地质研究所):

1) 铜矿床都具硫化物,可推论成矿溶液中富硫有利于铜矿的形成。

2) 内生铜矿床中的 Cu 矿物主要是黄铜矿,其次是少量的斑铜矿。以辉铜矿为主的矿床数量少,且规模小。推论成矿溶液中富铁也有利于铜矿的形成。

3) 上述矿床中 Fe、S 都以低价状态出现,因而认为成矿溶液中贫氧对铜矿形成有

利。

三、表生作用中铜的地球化学

原生铜矿床以黄铜矿为主，氧化即形成 $CuSO_4$ 及 $Fe(OH)_3$。$Fe(OH)_3$（褐铁矿、针铁矿及含水赤铁矿）很不易溶解，残留原地就形成铁帽。 $CuSO_4$ 易溶于水，其中部分可能被地表水搬运较远，在搬运过程中因所处环境不同可发生下列变化：

1）若遇石灰岩围岩或碳酸盐溶液时，则生成Cu的碳酸盐矿物——孔雀石 $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ 和蓝铜矿 $Cu_3(CO_3)_2 \cdot (OH)_2$。

2）遇胶岭石、高岭石等则生成硅孔雀石 $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$。

3）在气候干燥地区，$CuSO_4$ 直接从水溶液中晶出形成胆矾，对矿床所在有直接指示作用。

4）在富 Al、P 的环境中可以形成铜铝的磷酸盐矿物——绿松石 $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 5H_2O$。

还有部分 $CuSO_4$ 向下渗透到达地下水面附近，在这种缺氧条件下，Cu 对 Fe^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 的硫化物进行交代（取决于元素的氧化还原电位）生成含 Cu 丰富的次生硫化物（如辉铜矿 Cu_2S、铜蓝 CuS 等）。这一作用很重要，可以产生铜的次生富集（如原来 Cu 含量低，缺乏经济价值的细脉浸染铜矿床以及其它类型的铜矿床，当其风化时，产生次生富集，则可以成为更有价值的矿床）。

不是所有的铜硫化物矿床都能产生次生富集的，因影响铜的次生富集的因素很多。首先要有较高的年平均温度，具有周期性均衡降雨季节的温热带，干热的地区有利于 Cu 的次生富集。且剥蚀速度要稍慢于氧化速度，地势要平坦等。

因此，氧化愈完全，迁出的 Cu 也愈多。但即使氧化带被淋滤十分强烈，残留的微量元素总是要高于背景值的（例如长江中下游夕卡岩 Fe-Cu 矿铁帽中 Cu 的含量 > 1000 ppm，比其它矿高的多）。故用微量元素可帮助找原生铜矿床。

关于 Cu 在土壤中的含量，各地极不一样。一般为 2—100 ppm，平均为 30ppm，因土壤中 Cu 的含量与母岩近似，砂土中最低。从土壤的 D 层→A 层 Cu 的含量降低。铜矿床上部土壤中 Cu 的含量高达 $n \times 1000$ppm，故可用次生晕找矿。

未受污染的大陆水中 Cu 的平均值只有 7ppm（涂里干，1969）。但在 Cu 的硫化物矿床附近的水中，Cu 的含量可达几十到几百毫克/升（$pH < 5$ 时）。在酸性水中 Cu 的溶解度大，$pH > 5$ 的水中 Cu 的含量极低。Cu 在河水中的含量不稳定，有时呈不连续的点状分布，如发现大片完整的异常，则表明与 Cu 的矿化有关，可作找矿标志，特别对找盲矿体有效。

海水中 Cu 的含量为 0.9ppm（涂里干，1969）。

热卤水中 Cu 有较高的含量（如美国加利福尼亚的索尔顿热卤水为 5ppm；苏联的开斯潘热卤水为 3.7ppm 等，所有这些热水中氯化物的数量都超过 15%）。

（一）沉积过程中铜的地球化学

沉积过程中铜的主要来源是：1）大陆的古风化壳中广泛发育着的各种铜矿化或含

铜的玄武岩及其它岩石是铜质供应的主要来源；2）也有部分铜可能来自海底火山喷发；3）也可能有部分铜来自热卤水。

沉积过程中铜主要以硫化物的形式出现，但因铜的硫化物溶解度极低（Cu_2S 为 2.5×10^{-50}），故在沉积过程中铜不能以硫化物的形式搬运。在自然水体中铜的搬运形式主要有如下几种：

1）无机络合物：主要是氯化物络合物。科洛宁等（1970）研究了在20—90℃的 NaCl 溶液中铜的络合作用，在 90℃时，因为溶液中有大量的 Cu 呈 $CuCl_4^{2-}$ 离子，但是这是无硫溶液。所以当有硫化物离子存在时，在铜的搬运过程中，硫化物络合物可能起了主要作用。

2）有机质的存在对铜的搬运也起着重要作用。昂格等(1970)发现，天然有机酸("腐殖酸")在铜的风化和搬运过程中是有效的作用剂，可溶腐殖酸的高分子最易搬运铜等金属。这些物质主要与铜形成有机络合物而进行搬运。

3）铜也可以被有机物碎屑、无机矿物(粘土矿物、硫化物、胶体)等吸附呈悬浮状态搬运。

4）呈可溶的离子状态。

被搬运的含铜物质的沉淀方式，赫耳贝格（1972）认为主要是由于细菌还原硫酸盐生成硫化物，再与铜的化合物作用形成铜的硫化物而发生的。当然，形成铜的硫化物所需要的硫也可能通过含硫的有机物分解取得。另外，携带铜（诸如硫化物络合物、氯化物的络合物)的溶液的物理化学条件(如温度、压力、溶液浓度、与固体的反应等）的变化，也影响着铜的沉淀。例如，温度的下降，会使 HS^{1-} 溶液中的蓝铜矿溶解度降低。溶液与固体界面的反应是沉积物铜矿物富集的一个重要方面。这些反应可以在沉积物与水界面或其附近发生，也可以是由于溶液渗滤通过固结的沉积物发生。腾普尔和利罗克斯（1964）曾做过这方面的试验，看到铜等金属离子从被凝胶物质吸附状态解吸下来，形成硫化物沉淀。它说明了金属硫化物在沉淀过程中富集的方式。

成岩期间或者沉积物沉淀后蚀变期间组分的扩散也是形成铜硫化物沉淀的一个方面。

各种沉积岩中铜的含量很不一致。硬砂岩中常有较高的铜含量，其平均值为 30ppm，与大陆地壳平均值接近。红砂岩中铜堆积在红色层的还原带中。泥质沉积物中铜的丰度为 35 ppm 比砂岩要高些。各时代沥青质页岩中铜的平均含量为 70 ppm。黑色页岩的有机部分经常局部地富含铜，并且形成铜的螯合物。

硫酸盐沉积物中铜的含量较低，不超过 4 — 6 ppm，石盐不超过 30ppm。深海沉积物中铜分布不均匀，粘土含有较高的铜，其中大西洋为 114 ppm，印度洋为 199 ppm，南太平洋为 239 ppm，北太平洋为 433ppm。海洋沉积物的铁锰结核中，铜有较高的含量，平均为 0.3%，铜与镍、钴共生。

总的说来，海水含铜量很低，一般海相沉积物中铜的含量也不高。但是，如有丰富铜质来源的富有机质的陆棚海相沉积物；或在与生物礁有一定空间联系的浅海碳酸盐沉积物中，以及热、干旱条件下，富含有机质的蒸发盐盆地红色地层均可以产生铜的富集，形成一些沉积型铜矿床。一般在沉积或成岩阶段仅仅产生铜的初步富集，再经过后来的改造或变质作用使铜进一步富集，而形成层控铜矿床。沉积层控铜矿，在铜矿的储量中占有极

其重要的地位，如赞比亚-扎伊尔铜矿带长有 500 多公里，宽数十公里，铜的储量占国外铜的总储量的 1/5，我国"康滇地轴"东川式层控铜矿，北至四川的东安，南达云南三江，也是重要的铜矿带之一。

我国层控铜矿以前寒武纪最发育，占一半以上，古生代较少，中生代居中。储矿岩类有随着时代而发生演化的趋势。前寒武纪以白云岩为主，古生代以页岩粉砂岩为主，砂砾岩其次，中生代主要是砂砾岩类。

在一个成矿带中，层控铜矿的伴生元素在时间上的演化有一定继承性。如康滇地轴，早元代有 Fe、Cu、Co、Au、Ag、Mo、Pb、Pd、Ti、La、Lu、Be、Ni、Se、Te，在大间断之后的昆阳群有 Fe、Cu、Co、Ag、Au、Ge、Mo、Zn、V，除 Zn、V、Ge 外全为继承前期的，又一间断之后，中生代铜矿元素有 Cu、Ag、Mo、Co、Be、Se、Pb、Zn，元素大减但全为继承性的。

铜在沉积过程中可以产生一定的富集，它的富集机制又如何，也是一个复杂的问题。

促使铜质富集的机制，就目前所知，主要有如下几方面：

1）大陆古风化壳剥蚀带来大量的铜质（也可以是海底火山供给），在特定的沉积阶段，在具还原条件及富含有机质的水盆地中，与细菌还原硫相作用而沉淀，产生铜的硫化物富集。

2）金属离子被粘土、有机质吸附，堆积在滨海一浅海相，在埋藏压固作用影响下，由于铜在卤化物存在的水溶液中，常呈络合物迁移，因此金属离子便有可能被间隙卤水溶解脱附，并在地热增温率的影响下，形成富钠、钾和铜的高盐度热卤水，沿着一定的通道向上移动，在厌氧细菌还原硫物或含硫有机质的分解而产生的富硫还原条件下使铜形成硫化物而沉淀富集。

3）生物及有机质的富集作用，某些现代的软体动物的化学分析表明，不少生物软体中有明显的金属富集(表 6-6)。

表 6-6　现代海水中几种软体生物的金属含量（ppm）

生　物	样品数	金属平均含量 Zn	Pb	Cu	Cd	分　析
蚝	72	8700	1.0	250	4.6	用于软体部分;灰化温度 1110℃
蛤	15	360	6	12	0.8	
海绵	2	145	3	67	—	

一些海洋微生物可以从海水中富集一些元素（Cu、Pb、Zn 等），这些元素与有机质形成金属有机络合物。当生物死之后，这些金属有机化合物至少有一部分能够抵抗细菌的作用，从而在固结的沉积物中出现生物成因的金属与含碳物质的组合。金属对配位基是有选择的，与 Cu 相结合的配位基（据威廉斯，1977)有：$-NH_2$，$=NH$，R_2S，$-S^{2-}$。

在沉积物的成岩过程中，大多数金属-有机络合物将分解，如果有机物质以 CO_2、挥发性烃类和可溶性有机化合物的形式失去，那么金属就会被释放出来，造成在沉积物中比原先的活质中还要富集。

天然水中溶解的金属（Cu、Pb、Zn 等），可以通过与适当的有机配位基反应而在沉积盆地中聚集起来。所得的金属-有机化合物可以直接进入沉积堆积，或被粘土和其它矿

物所吸附。各种水中存在多种有机分子，它们能够通过包括氮、氧、硫原子在内的配价键与许多金属结合。这些化合物包括氨基酸、其它有机酸和某些醇，以及含碳和硫的杂环化合物。溶液中金属有机络合物的形成还可通过另一种作用来实现，即含有特殊的有机配位基的渗透水对某种矿物的选择性侵蚀（巴克尔，1973）。

天然有机质中的物理吸附可以富集大量的金属离子，佛格逊等（1974）指出，绿色丝状藻与 Cu、Pb、Zn 溶液发生反应可以形成金属络合物，又可将金属吸附于粒状有机质中，并且能得到很高的富集倍数。单凭有机质的吸附作用形成铜矿床可能是不够的，但如有沉积后的改造作用，或生物、有机配位基和有机吸附等作用按比例在一起，也许可能形成一种沉积型的 Cu 矿床。新不伦瑞克东南的泥炭中含 Cu 达 3—10%，弗腊塞（1961）认为是由 Cu 的螯合作用形成的。这种泥炭有机质含量达 60—80%。

有机质不仅能促进金属的富集，而且在产生促使金属沉淀的硫化物离子方面起着更加主要的作用。德国含 Cu 页岩矿床中有机质含量高，其它证据也表明，硫化物还原细菌的还原作用形成了矿床所需要的硫化物。有机硫也有某些作用。

4）水盆地的强烈蒸发作用，可增加金属的浓度，例如得克萨斯北部层状铜矿的形成，即与蒸发作用有关。在蒸发量远远大于降雨量的地区，蒸发作用可以使原生孔隙成因并稍富含一定量的铜的地下水向上流动形成蒸发泵流。或是因泄流作用向上流动的地下水，通过上部的沉积层，如果沉积层中富含有机质，并且有厌氧细菌还原硫酸盐而产生的 H_2S，那么铜即以硫化物的形式沉淀下来，铜的这种富集方式多发生在潮间地带。

铜的富集机制很复杂，上述几种是较主要的，而且是简单化了的。往往一个铜矿床的形成，有多种富集机制同时起作用，只是有主次罢了。

沉积过程中，铜常与铅锌等元素共生，有时还可形成一定的分带现象，矿物的分带，与它们金属硫化物的溶度积不同有关，表 6-7 清楚地表示出金属相，Eh 值和溶度积之间的关系。在 H_2S 不足的情况下，要使那些易溶的硫化物组分直接沉积下来，必须要有较低的 Eh 值，特别是所供应的 H_2S 必须较多。

表 6-7　金属相、Eh 值和溶度积之间的关系

金属相	还原电位	可能产生的沉淀物	溶度积
红　层	正　值	$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}
铜　带	微负值	Cu_2S	25×10^{-96}
铅锌带	强负值	PbS ZnS FeS	1×10^{-29} 8×10^{-26} 4×10^{-19}

因为铜、铅、锌的硫化物中，铜的硫化物溶度积最小，沉淀时所需 H_2S 的量也较其它金属为少，所以它可以在近岸微负的 Eh 值条件下沉淀下来。而铅锌沉淀则需要较多的 H_2S 和更负的 Eh 值条件，所以造成矿床在水平方向（近岸→远岸）和垂直方向（盆地的下部到上部）上有铜-铅-锌的分带。黄铁矿则在离岸更远，更深部的相中沉积。

有时几种铜的硫化物本身也会产生分带。由盆地的边缘到最深处则有辉铜矿-斑铜

矿-黄铜矿。这种分带,主要也是由于原始沉积环境的 pH-Eh 值不同,更主要的还是水盆地中 Fe/Cu 比值的不同造成的。

(二) 铜的生物地球化学

铜在生物生理上具有重要的作用,动植物的酶、色素中均含有铜。海洋生物含铜量低的只有 15 ppm, 而高的有 100—500 ppm。陆相有机物通常比海相有机物含铜量低,多数树及植物中铜的含量平均值近 5 ppm,但生长在含铜量高的土壤上的石竹科、薄荷科及苔藓类有较强富集铜的能力,而且这些植物通常都是生长在含铜较高的土壤中,是一种很好的找矿标志。例如我国长江中下游地区及西南各省的海州香薷(俗称铜草),南京地区的鸭趾草、蝇子草等都只生长在矿区含铜量较高的土壤中,它本身的铜含量也高。又如美国加利福尼亚州一个铜矿中生长的地衣,铜的含量(灰分中)达 20000—40000 ppm, 并且绿色愈深,含铜量越多,当地用其来圈定矿体。

生物不仅可以作为找矿标志,而且对铜矿床的形成有着直接关系。

一般说来,微生物的重要性在于它们的还原作用。它们能使无机硫酸盐还原成硫化物,这些硫化物以后再与 Cu(Pb、Zn) 等金属作用,形成金属硫化物沉淀下来。微生物本身也能从海水等稀溶液中富集 Cu(Pb、Zn) 等金属离子。微生物还能改造某些特殊的有机络合物,使之能够在重要金属变得有限时,比较有效地吸取它们。微生物进行的各种吸附和发酵反应都会导致环境物理-化学条件的变化,从而改变在其中发生的矿化作用过程。如微生物对氧的消耗可造成还原条件,对 Cu(Pb、Zn) 的沉淀有影响。微生物还可以通过对可溶性金属有机络合物的有机部分的代谢作用,导致金属的释出和沉淀。海生浮游植物进行光合作用,可以产生大量有机质。由于有机质的络合性,因此它对 Cu(Pb,Zn) 的活动、搬运和固定都起着重要作用。

四、变质作用中铜的地球化学

大陆地壳上部岩浆岩 Cu 的平均值为 23.6 ppm, 而片麻岩、片岩、混合岩的平均值为 22ppm, 最常见的沉积岩(页岩、硬砂岩)为 30—35 ppm, 可见岩浆岩经变质作用转变成片麻岩时,估计 Cu 未损失,但沉积岩变质时 Cu 会有少量损失。

区域变质过程中,原生沉积形成的 Cu 的矿石矿物成分、结构、构造上发生变化,但不如造岩矿物那么明显(例如原来的黄铜矿、黄铁矿组合可以变成黄铜矿、磁黄铁矿组合,或黄铜矿、磁铁矿组合。黄铜矿可以发生破碎变形、重结晶或"双晶化"等)。

铜质也能随变质热液自沉积层向上盘张裂隙方向迁移,或以"侧分泌"方式形成交代脉。随着变质程度的加深可以超过矿源层的范围,从数十厘米到数十米,甚至达数百米远(如辉铜矿脉的形成等)。

随着变质程度的加深,原生的黄铜矿等可因其延展性较大而产生塑性流动,进行物理迁移,如原生矿层受到高级变质作用影响,产生褶皱,那么矿层会在翼部变薄,轴部变厚,鞍部成矿柱。再活化转移的黄铜矿也可以形成脉状,交切围岩的片理。

第二节　铅

一、铅的地球化学特征

铅是自然界常见的元素之一，位于元素周期表的第五周期第四族中，主要物理、化学及结晶化学参数见表 6-8。铅的电子构型为 $6s^26p^2$，它可失去 4 电子成 Pb^{4+}。在周期表第四族元素中随着原子序数的增加，稳定性氧化态逐渐由 4+ 变为 2+ 价。因铅是本族的最末一个元素，故自然界以 Pb^{2+} 为主。而 PbO_2 及 Pb_2O_3 只有在一些极罕见的强氧化环境中才能出现。因为铅具有极化性能，所以在氧化物及硫化物中铅具有一定的共价键趋势，常组成复合键，铅化合物的溶解度极小与此有关。自然界铅具亲硫性，主要以硫化物形式存在，在与硒、碲有关的化合物及含硫盐里也可有铅，铅亦具亲氧性，它能以类质同象形式出现在含钾、钙的造岩矿物之中，也可形成氧化物。

表 6-8　铅的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子密度（克/厘米³）	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Pb	82	207.2	18.3	11.3437	327.3	1744	$6s^26p^2$	1.6(+2) 1.8(+4)	12.5
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
0,2+ 4+	1.750	1.47	1.20 (+2) 0.84 (+4)	7.415	$PbSO_4 \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$, −0.356			1.67 (+2) 4.76 (+4)	1.65 (+2) 7.95 (+4)

已知铅的独立矿物有 200 多种，主要是硫化物，此外还有硫酸盐、磷酸盐及砷酸盐等，还有少数氧化物。主要工业矿物有：方铅矿（PbS）和硫锑铅矿（$5PbS \cdot 2Sb_2S_3$）等。

火成岩中 Pb 主要以类质同象形式出现。由于 Pb^{2+} 的离子半径（1.18—1.32 Å）与 Sr^{2+}（1.12—1.27 Å）、Ba^{2+}（1.34—1.43 Å）、K^{1+}（1.33 Å）相近，因此 Pb^{2+} 可以在许多造岩矿物的晶格中置换上述离子，其中最主要是置换 K^{1+}。因为 Pb^{2+} 的半径较 K^{1+} 小，而电荷较 K^{1+} 高，所以 Pb 在岩浆中易于被含钾的矿物捕获。但 Pb 的电负性非常高，显然会降低这种趋向。大部分铅主要集中在钾长石中。云母中 Pb 比钾长石中少，二种云母共存时黑云母的晶格有利于 Pb 的置换。Pb 也可以部分地置换 Ca^{2+}（半径为 0.99—1.06 Å），在一些含 Ca 的矿物（如磷灰石、单斜辉石、文石、绿帘石）中均可有 Pb。

还有少量 Pb 可能呈显微矿物包裹体——方铅矿或自然铅存在于许多火成岩硅酸盐矿物中。

自然界中铅有四个稳定同位素：Pb^{204}、Pb^{206}、Pb^{207} 及 Pb^{208}。其中 Pb^{204} 在行星形成之前就已存在，是非放射性成因的其丰度不变，而后三者分别是 U^{238}、U^{235} 及 Th^{232} 衰变的最终产物，其丰度随时间的演化而不断增加。图 6-3 表示出 45.5 亿年地壳中铀、钍及铅之间同位素丰度的变化关系。由于铅同位素在自然界变化很大，因此欲要固定不变的

同位素的平均值是不可能的。布罗迪等（1957）提出铅同位素的相对丰度为：Pb^{204} = 1.7%，Pb^{206} = 23.7%，Pb^{208} = 52.5%，Pb^{207} = 22.60%。

地球形成之前的铅，即与放射性衰变无关的铅称"原始铅"，由 U、Th 放射性衰变而成的那部分铅称"放射性成因铅"，自然界遇到的铅多半是这两种铅的混合物，称为"普通铅"，样品的铅为普通铅时，那么它的同位素成分比例点会落在坎农图解中的小三角形中，如果成分投影点落在小三角形之外的则称异常铅，再根据点在图中的具体位置又可分出铀-铅、钍-铅及 J-铅(图 6-4)。

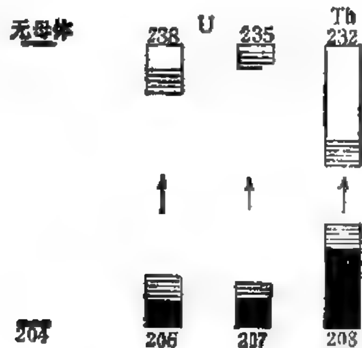


图 6-3　45.5 亿地壳中 U、Th 及 Pb 之间同位素丰度的变化关系

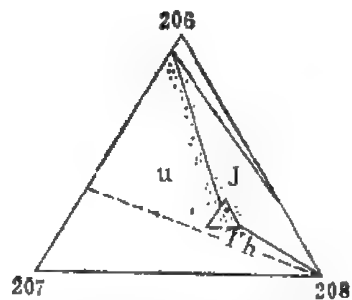


图 6-4　1280 个矿物铅的同位素成分三角图解(坎农，1961)

从图 6-4 中可以看出，地壳中大约有 2/3 的铅是原始铅；有 $\frac{1}{3}$的铅是放射性成因的。时代越新放射性成因的铅所占比例越大。

在 U^{238}、U^{235}、Th^{230} 三个放射性同位素中 U^{235} 的衰变速率最快，其次是 U^{238}，最慢是 Th^{232}。在地球存在的 40—50 亿年间、U^{235} 已衰变掉了 95% 以上，而使 U^{238} 在同位素组分中比例增高。在大约 20—30 亿年以前的地球形成早期，铅的增长主要依靠 U^{235} 衰变成 Pb^{207}，随着 U^{235} 的减少，到地球发展的现阶段，在 U^{238} 大大超过 U^{235} 的情况下，铅的增长主要依靠 U^{238} 衰变成的 Pb^{206}。可以预料在几十亿年以后，U^{238} 也将衰变殆尽，那时铅的增长主要依靠 Th^{232} 衰变成 Pb^{208}。

地球上原始铅的同位素组成应该是一定的值，查明原始铅的丰度可以知道地球形成以前同位素的组成特点。很多研究者提出铁陨石中铅的同位素组成代表原始铅同位素组成。一般取迪阿布峡谷铁陨石的铅同位素组成为原始铅同位素组成，据立本（1973）的数据为：Pb^{206}/Pb^{204} = 9.307%，Pb^{207}/Pb^{204} = 10.294%，Pb^{208}/Pb^{204} = 29.476%。

自然界各地质体中铅的同位素组成变化很大，如表 6-9。

由于 Pb^{206}、Pb^{207} 及 Pb^{208} 是由放射性元素 U、Th 衰变而来，它们在地质体中的含量与地质体的年龄密切相关。因此铅的同位素研究很多用于测定地质体的年龄。近几年来铅同位素的研究还广泛用于成矿期(世)的划分、成矿物质的来源，矿床的成因划分成矿带及成矿区等方面，现在也广泛用于找矿勘探。

铅除上述四个稳定同位素外，还有四个放射性同位素，它们是 U^{235}、U^{238} 及 Th^{232} 三个衰变系列的中间产物。在 U^{238} 系列中有 Pb^{210}、Pb^{214}；在 U^{235} 系列中有 Pb^{211}；在 Th^{232} 系列中有 Pb^{212}。除 Pb^{210} 外其它几个半衰期都小于 12 小时。此外还有人工放射性同位素

表 6-9　自然界中铅的同位素组成变化范围

样品类型	样品数	Pb^{206}/Pb^{204}	Pb^{207}/Pb^{204}	Pb^{208}/Pb^{204}
铁陨石	23	9.307—12.04	9.96—10.77	27.99—30.78
石陨石	9	12.193—50.208	12.106—348.6	31.85—67.97
月岩(阿-11)	8	199.7—1241.5	95.8—590.1	206.7—1281.3
前寒武纪片麻岩、混合岩	60	13.67—42.32	14.58—20.08	53.75—106.01
前寒武纪大理岩	3	15.01—34	15.19—19	34.37—50
前寒武纪花岗岩	30	14.82—43.75	15.01—19.06	34.00—128.5
前寒武纪伟晶岩	3	14.87—23.12	18.98—17.06	35.20—42.28
显生带沉积物	71	17.90—90.9	15.55—19.6	37.61—46.83
新生代及白垩纪火成岩:				
大洋及岛弧火成岩	103	17.71—20.98	15.48—15.95	37.52—40.78
大陆火成岩	163	15.12—20.22	14.90—16.19	30.13—40.14
矿石铅	72000	12.461—92.62	14.07—24.25	32.285—71.29
与沥青铀矿共生的方铅矿	24	131.8—41240	23.6—3544	6.39—429.7

(如 Pb^{198}、Pb^{199}、Pb^{200}、Pb^{210} 等等)。因为这些同位素的半衰期都甚短,所以在地质历史中的意义不大。

(一) 铅在宇宙及地球中的丰度

据 H. 修斯(1956)的资料,太阳大气中Pb的丰度为 0.5 原子 ($Si = 10^6$)。各类陨石及月球中铅的丰度见表 6-10,从表中可以看出,陨石中平均含 Pb 量大多数在 3 ppm 以下,比地球物质中的低。只有陨硫铁中铅的含量较高 (最高可达 515 ppm),这说明陨石中铅也显示出亲硫性,陨硫铁中铅的含量在地球化学上很重要,因为陨硫铁不含铀和钍,所以没有放射性成因的铅。如把其看作原始铅,这对测定太阳系年龄具有很重要的意义。

表 6-10　各类陨石及月球中铅的丰度

(据 T. J. 丘, 1980)

陨石	平均值 (ppm)	范围(ppm)	月球	平均值 (ppm)	范围 (ppm)
普通球粒陨石	0.45	0.02—5.3	阿波罗-11	1.5—2.2	0.29—6.0
碳质球粒陨石	1.95	0.9—4.6	阿波罗-12	0.3—9.5	0.27—16.3
无球粒陨石	0.44	0.07—0.63	阿波罗-14	7.0—9.3	1.71—18
陨硫铁	5.9	1.4—515	阿波罗-15	0.2—1.5	0.13—1.8
玻璃陨石	6.22	1.3—28	阿波罗-16	2.0	1.17—2.8
			阿波罗-17	0.3—1.3	0.24—2.5
			阿波罗-20	1.2	0.9—1.4

月球物质中 Pb 的丰度比地壳中低,都在 10ppm 以下。

地球铅的丰度为 13ppm (黎彤, 1976),地壳中 Pb 的平均含量为 10—16 ppm。虽然铅在地壳中的丰度值虽小(比稀有分散元素 Rb 还低),但它富集成矿的能力较强,铅矿床还是常见的。由于 U、Th 的不断衰变,因此 Pb 的丰度不断增长,据计算,30 亿年以来,地壳上 Pb 的总量增加了 20%。

二、内生作用中铅的地球化学

（一）岩浆作用中铅的地球化学

由于各类岩浆岩中铅的含量不一，（表 6-11） 铅的含量随着岩石成分的变化而有规律地改变，从超铁镁质岩石到花岗岩，铅的含量增加，岩石中铅的含量与铀的含量有着同

表 6-11 火成岩中铅的丰度（ppm）

（据 T. J. 丘，1980）

火成岩	平均值	范围	火成岩	平均值	范围
橄榄岩	0.2	0.01—0.5	粗面岩	11.9	5.2—23
辉长岩	1.9	0.4—6.4	正长岩	13.9	4.7—>50
玄武岩	3.8	0.4—15	花岗闪长岩	18.9	2—>70
闪长岩	9.3	8.9—14	流纹岩	21.5	3—>50
安山岩	8.3	0.6—36	花岗岩	22.7	2—>200
英安岩	10.7	1.5—>50			

步增长的关系。因此各类岩石中 U/Pb 比值近于一致（$U^{238}/Pb^{204} < 9$），这种一致性由花岗质岩石到超铁镁质岩石稍有减弱。各类岩石中铅的含量与 K_2O 有正相关关系（图 6-5）。岩石中铅的含量亦随 SiO_2 之增长而升高。铅在岩浆作用过程中主要分散在一些含钾的造岩矿物晶格之中，一般不形成独立矿物。很多研究者认为在火成岩的次要组分中无铅的独立矿物存在。但布劳尔(1970)曾提到在岩浆岩的重砂矿物中见到方铅矿。诺达克等分析了 57 个岩浆硫化物，发现其中含铅仅 0.001%，证明了与基性岩有关的硫化物中铅几乎不存在。各类造岩矿物及副矿物中铅的含量见表 6-12。铅主要分散于含钾的矿物之中，其中钾长石是铅的主要携带者，有少量可存在于岩浆成因的含钙的矿物之中，早期结晶的钾长石中含铅量最高，在这些矿物中常富集有 Sr^{2+} 及 Eu^{2+}。云母及其它造岩矿物中含铅量均低于钾长石。因结构上的原因，故橄榄石及石英中含铅极低，大都数低于 1 ppm。岩浆作用过程中铅与锌虽然都处于分散状态，但铅主要分散于钾的矿物中，而锌主要集中于铁镁矿物之中，而铜则集中于硫化物之中。

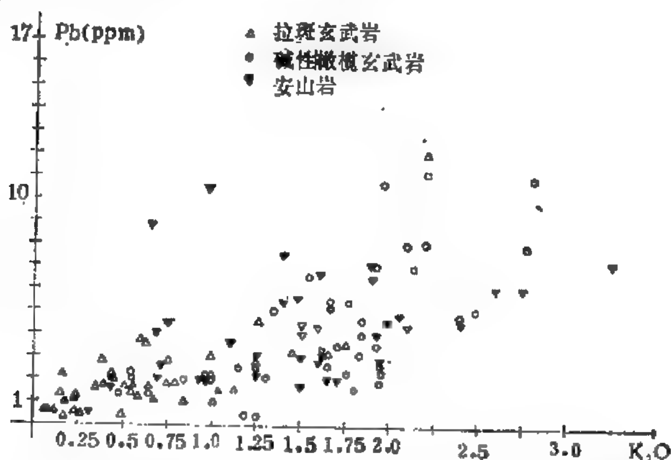


图 6-5 玄武岩和安山岩中的 Pb 与 K_2O 的关系（K. H. 魏德波尔，1974）

表6-12 矿物中铅的平均含量

（据韦德普赫，1956）

矿物	铅含量	矿物	铅含量
铬铁矿	15	白云母	15
钛磁铁矿	20	斜长石	10
橄榄石	1	透长石	21
辉石	6	钾长石(伟晶岩)	27
角闪石	15	冰长石	62
黑云母	25	锆石	10—300

伟晶岩中铅的含量高于同类型的深成岩，花岗伟晶岩中铅的平均含量约 65 ppm。伟晶岩中铅亦是分散在一些造岩矿物中，主要是钾长石内。伟晶岩的条纹长石含铅量达 100 ppm，数倍于花岗岩的钾长石。澳大利亚布罗肯山（Broken）的天河石含铅量 >1%（切奇等，1971）。伟晶岩的白云母中含铅量低于钾长石，约为 10 ppm。花岗伟晶岩及霞石正长伟晶岩中也见有少数独立矿物——方铅矿，但一般含量较少，不能富集成矿。

（二）气成-热液及热液作用过程中铅的地球化学

气成-热液、热液是铅的重要析出阶段，铅的主要矿化与这些作用密切相关。由于铅的亲硫性，因此铅主要以硫化物——方铅矿的形式出现，只有少数一些矿床中见有铅的硅酸盐（如美国新泽西州富兰克等铅锌矿，此矿床的特点是极端缺硫，在极少数情况下有自然铅出现，这是热液成矿时介质的氧化还原电位极低所造成）。热液矿床中铅也可以呈含硫锑酸盐及含硫砷酸盐。热液作用中，方铅矿经常与闪锌矿紧密共生，矿床在空间上经常与碳酸盐地层有着紧密的联系。

岩浆射气中 $PbCl_2$ 是稳定的，铅可能以此形式搬运迁移。热液中铅的搬运形式因介质的性质不同有所差别，J. B. 贝利在研究了英国北彭奈恩矿田后指出，铅的氯化物络合物可能是铅在热液中的主要搬运形式，而温度的下降、pH 的变化、硫浓度的增加则是方铅矿沉淀的主要条件。此外，在另一些条件下，铅也可能呈硫氢络合物的形式进行迁移。

热液中铅可以来自岩浆。岩浆冷凝过程中，氯等矿化剂将铅由岩浆中带出，形成富含铅的气成-热液。火山喷气中含铅就是一例。富含钠质、氯及硅酸等成矿热液对围岩强烈交代而使铅发生活化转移，进一步富集。加弗勒伦（1967）等研究过北天山的正长岩体及花岗岩体的热液蚀变过程后指出，这些岩石在发生青盘岩化时，有 50% 的铅由岩石中淋

表6-13 方铅矿中杂质元素的含量（ppm）

（据徐国风，1979）

范围 \ 数据 \ 元素	Cu	Ag	Sb	Bi	Fe	Mn	Ni	Tl	Sn	As
含量范围	100—200	500—5000	200—5000	200—5000	10—50	10—50	10—50	<10—50	<10—50	200—500
最高含量	3000	30000	30000	50000	5000	2000	2000	1000	1300	1000

滤出来，钠化及云英岩化时淋出的铅更多。

热液作用中形成的方铅矿还是许多稀有亲铜元素的携带者（表 6-13），其中 Ag、Sb、Bi、Se、Te、Cu 的含量可以很高，其中一些元素可以具有综合利用价值，例如一些 Pb-Zn 矿又同时是 Ag 矿床。方铅矿中微量杂质元素的含量常因其矿床的成因不同而有区别，例如：钼、金矿床中的方铅矿以含 Cu、Bi、Te 为特征，铅锌矿床中的方铅矿以含 Ag、Sb、Sn 为特征等。

三、表生作用中铅的地球化学

（一）风化作用中铅的地球化学

因为铅主要富集在钾长石及火成岩和变质岩的云母中，除去黑云母外其它矿物抗风化能力较强，Pb 不易释放出来。但岩石风化过程中也可产生一些活动性铅，但这些铅化合物的溶解度较低，另外在迁移过程中也可被风化产生的粘土矿物所吸附。所以岩石风化过程中铅的迁移能力较小［如德国某地新鲜花岗岩中铅为 22 ppm，略受风化的花岗岩为 6—11 ppm，在红土化过程中铅的淋失近 80%（魏德波尔，1956），而铅主要集中在粘土类矿物之中，在风化形成的高岭土矿床中铅的平均含量有 83ppm（科斯特，1968）］。

原生铅矿床中铅主要呈方铅矿，它受风化时比闪锌矿稳定得多，当氧化时首先形成不易溶解于水的 $PbSO_4$（铅矾），氧化通常沿着方铅矿的解理和四周进行，但过程进行得很慢。当有黄铁矿存在时，可以加快氧化速度。生成的 $PbSO_4$ 活动性差，不易迁移，当它遇到碳酸盐地层时，则进一步形成碳酸铅——白铅矿。因在表生带白铅矿是稳定的和不易溶解于水的，故在铅原生矿床的氧化带中铅主要呈铅矾及白铅矿存在。当铅矾和白铅矿遇到磷酸、钒酸和钼酸的水溶液时，可进一步形成在地表条件下稳定的铅的磷酸盐、砷酸盐及钼酸盐等。

内生作用过程中铅与锌紧密共生，但当矿床氧化时，生成的 $PbSO_4$ 溶解度极小（0.041 克/升），而锌的硫酸盐溶解度很大（531.2 克/升），因而一般的铅残留在原生处形成次生富集，而锌经常流失或渗透到矿床的下部，二元素发生分离。

原生含在方铅矿中的银，在氧化时形成 Ag_2SO_4，它的溶解度较 $PbSO_4$ 大，可以从氧化带带出，有时可在还原带中被其它硫化物或硫酸盐还原而产生次生富集。在炎热和干燥的气候条件下，若地下水中 Br^{1-} 及 Cl^{1-} 含量高时，可以形成银的卤化物混在铅帽之中。

铅的氧化物性质稳定，比重大，在风化时也可以在原生矿床附近的残积、坡积及冲积层中富集，形成有工业意义的砂矿床。

风化岩表面形成的土壤中，在其粘土级部分有风化残留的铅。大气中悬浮的铅是土壤中铅的主要来源，世界各地明显未受污染的土壤中铅为 8—20 ppm（T. J. 丘，1980）而城市土壤中铅的含量明显增加，土壤中铅的含量与土壤剖面深度成反比。因普通岩石风化时，有少量铅呈溶解状态被带出，但它们能被粘土矿物、有机质等吸附；加之铅的化合物溶解度极低，在还原条件下易形成硫化物沉淀，故自然界水体中铅的浓度极低。

据估计（T. J. 丘，1980）史前全球表面淡水中铅的平均浓度是 0.5 微克/升，但人类活动是造成地表水铅污染的重要原因，现在全球地表淡水中铅的含量为 1—10 微克/升，一些工业城市的河流水中铅的含量还要高些。高浓度的地表水往往在矿区附近，如苏联

高加索矿区附近的河水中有 7000—9000 ppb 的铅。地下水中铅的浓度有时要高于地表水，它与地下水的成分，温度及流经的地层含铅量有关。海水中铅的含量是：大西洋中部的海水中平均为 0.05 ppb，太平洋及地中海为 0.03 ppb，并有随着海水深度变大而铅含量降低的趋势。近海岸的水中含铅量大于远海，这是由于近海岸受到污染之故。

天然的热卤水中铅有较高的含量，美国加利福尼亚州的热卤水中含铅量为 80—0.6 ppm，苏联某些地区的热卤水中为 10.7 ppm。普通热泉中因 NaCl 的含量少，酸度低，铅的含量也少。因铅有毒性，联合国卫生组织（WHO）公布的食用水中铅的含量允许上限为 100 微克/升，美国及英国等国已禁止用铅管来输送饮料水。

大气中铅含量的平均值为 0.0005 微克/米^3(大西洋、印度洋及中国南海的上空)，大气中铅的主要来源应归于加入气油中的“抗震剂”(铅的烷基化合物)。因而工业城市及大公路沿线的上空大气中的铅值远大于此值，如纽约市上空大气中约为 4.1 微克/米^3，伦敦市上空大气中为 5.1 微克/米^3，而世界卫生组织规定的标准是 2 微克/米^3。

因自然水体中铅的含量较低，故各类正常的沉积岩中铅的含量亦不高(表 6-14)。

深海沉积的结核中铅有高含量，各大洋的结核中平均含铅量为 1017 ppm (阿伦斯，1967)，铅主要与结核中铁的氢氧化物有关。远洋沉积的粘土中铅只有 $n \times 10$ppm，海洋沉积物中的铅部分来自海底火山喷发。

表 6-14 沉积岩中铅的丰度 (ppm)

(据 T. J. 丘，1980)

沉积岩	平均值	范围	沉积岩	平均值	范围
硬砂岩	9.8	<1—>50	蒸发岩	0.2	<0.01—4
沥青页岩	18.2	1—>80	磷灰岩	10	5—300
粘土页岩	27.4	1—100	铝土矿	100	2—400
白云岩和灰岩	49	30—100			

只要有适当的古地理环境，或有一定的铅来源，铅可以形成一些具有一定层位或岩相的矿化。实际上一些层控铅锌矿床在世界上及我国的铅锌资源中占有重要的地位。

沉积过程中铅亦主要以方铅矿的形式出现，它与内生作用形成的方铅矿在锑和铋的含量方面有显著差别，Sb/Bi 比值特别低的 (<0.06) 方铅矿是在高温条件下形成的。这大概是与高温条件下方铅矿可与硫银铋矿形成固熔体，而且温度越高，方铅矿中硫银铋矿越多，因而铋的含量就愈高。

PbS 是铅的沉淀形式，但因其在水中溶解度极低，故不可能是铅的搬运形式，铅的搬运形式主要有如下几种：

1) 无机络合物：据目前的资料来看，多数人主张铅(锌)是在弱酸性贫硫溶液中以氯化物络合物形式存在。但也有人主张在硫的含量高时的弱碱性及中性溶液中，铅(锌)以多硫络合物的形式进行迁移(伯恩斯等)。

2) 有机络合物：昂格等(1976)发现，天然有机酸(“腐殖酸”)在铅(锌)等金属的风化搬运过程中是一种有效的作用剂，里契德等(1973)研究了腐殖酸中的氨基酸的络合作用，并发现它可以从金属的不溶盐中溶解出大量的金属。

3) 可以被有机物碎屑及无机矿物(粘土矿物，硫化物及胶体等)吸附，呈悬浮状态迁

移。

4）部分呈可溶性离子状态。

要使铅发生沉淀，主要是要有一定的硫离子存在，这些硫离子主要是由厌氧细菌还原硫酸盐而产生的，但也可能是由含硫的有机质分解而产生的，硫离子与铅（锌）化合而形成铅（锌）的硫化物沉淀下来。此外，如果携带金属的溶液所处的物理化学条件发生变化时，也能引起铅（锌）的沉淀，例如含铅（锌）的热卤水（如果含有一定的硫离子）因温度下降使铅（锌）络合物分解，析出铅（锌）硫化物。溶液 pH 值的变化，溶液与固体界面的反应等等对铅（锌）的沉淀也有一定的影响。

由于铅（锌）一般要在还原条件下发生沉淀，并且要求沉积盆地中有机质比较丰富，有厌氧细菌存在。层状铅锌矿床与礁灰岩有一定的空间联系，除了因生物、有机质对铅（锌）有富集作用外，礁后相的封闭和富含有机质的还原环境，也是铅（锌）沉淀的有利条件。因此陆相红层中的富含有机质的还原层及海相富含有机质的灰岩、页岩中常富含铅。

沉积矿床中的铅（锌）有时与铜共生，并且常见有一定的分带现象，其分带情况及原因详见本章铜节。

沉积过程中铅（锌）可以产生富集，形成一些层控铅锌矿床。形成层控铅锌矿的地球化学机制主要有：1）成矿物质的来源：①当成矿物质来自大陆古风化壳时，就要有富含成矿物质的古陆（古岛）、边缘盆地及有利的沉积环境。我国湘中禾青、白云铺等铅锌矿中，成矿物质可能主要来自寒武-奥陶的古陆。② 成矿物质来自海水本身时，就要有一个有利于海水大量蒸发，使金属浓度增大或生物作用使金属富集及有利的海底古地形条件的古地理环境。我国粤北凡口铅锌矿可能属这种情况。 ③ 成矿物质来自海底火山喷发时，就要具备海底火山喷发，尤其是细火山灰具有很高的吸附金属阳离子的能力，使成矿元素进入水体，在喷发中心及其外围凹陷部位沉淀并富集成矿。广东大宝山多金属矿可能属此类。④成矿物质来自深海热卤水时，就要有一个古构造和具有合适的水温，含盐度高，富含钠、钾、钙、氯、溴等离子和成矿元素的热卤水盆地的条件。凡口铅锌矿的成矿物质可能有一部分是来自深海热卤水。2）金属的运移和富集：①有机质富集作用，某些现代软体动物的化学分析数据表明，不少生物软体中有明显的金属富集。绿色的丝状藻类有机质与含铜、铅及锌的溶液发生反应，既可形成金属络合物，又能将金属物理地吸附于粒状有机质中（如丝状蓝绿藻吸收海水中铅的数量可比海水高 5000 倍），这些生物有机体死亡后沉到海底，加入沉积物之中，以后有机质分解，放出金属，再与细菌还原硫化物产生的硫作用而产生硫化物沉淀。 ② 卤水成矿。金属离子被粘土或有机质吸附后堆积于滨海-浅海相，在埋藏压固作用影响下，由于铅等金属在有卤化物存在的水溶液中常呈络合物迁移，因此金属离子便有可能被间隙卤水溶解脱附，并在地热增温率的影响下，形成富含钠、钾、钙的高盐度热卤水，然后再沿断层裂隙、不整合面或卡斯特洞穴通道向地层上部运移。最后在厌氧细菌或有机质分解作用产生的富硫还原条件下，使铅呈硫化物沉淀而富集成矿。③ 有机质与海水复合成矿。藻类等生物可以富集金属，这些藻类夹层在埋藏压固的过程中，其中大部分金属转入卤水，重新发生沉淀成矿，凡口铅锌矿可能属于此。

后生地质改造富集也是层控铅锌矿床形成的重要条件，后生地质改造富集作用包括岩浆热液作用，构造活动，区域变质及渗透卤水等等，但需同生沉积作用为层控矿床打下了物质基础。

层控铅锌矿往往与白云质灰岩有关（也有在页岩、砂岩中的)。而且与礁藻灰岩的关系十分密切，主要产于礁后相和近堤礁处，生物礁对层控铅锌矿的控制作用主要表现在生物对铅(锌)的富集，有机化学，屏档和储矿等作用上。

在内生及外生作用中，铅锌既紧密共生，但又有一定的分离，这些都与它们在周期表中的位置及原子性质有关。铅锌在周期表中所处位置不同，因而它们的原子半径、原子量、核电荷数、离子半径、负电性等方面均有较大差异，这就决定了它们的许多化合物在物理和化学性质方面有较大的不同，铅的大多数无机化合物在水中的溶解度都比相应的锌的化合物溶解度要低得多。这就是说，即使铅的某些化合物在水中达到饱和而产生沉淀，而锌的化合物却远远未达到饱和，这就是铅锌在风化作用过程中互相分离及在一些多金属矿床中铅锌有明显的分带现象的原因。除去上述差别以外，它们之间也有共同之外，如有比较相近的 18+2(Pb^{2+}) 和 18(Zn^{2+}) 的离子构型。根据配位场理论，达两种离子构型具有较大的变型性以及较大的附加极化性能，它们与许多无机或有机加合体形成很稳定的络合物。由于这个原因，铅锌在热液作用及沉积作用过程中就有许多共同之处，因此在这些矿床中，二者又紧密共生。

我国层控铅锌矿床分布十分广泛，在我国东南、云贵、东北、华北、青甘等地并具有一定的规模。就铅锌矿体赋存层位来看，从震旦到三叠系均有产出，时代跨度很大，我国"北方震旦系"，南方下寒武统、中上泥盆统和中上石炭统是层控铅锌矿的主要含矿层位。地壳的动"定"转化过程中相对稳定的大地构造发育阶段具有较优越的成矿背景，有利于碳酸盐铅锌矿源层的形成。

(二) 铅的生物地球化学

铅是一有毒元素，它能置换骨骼内的钙而贮藏在骨中，当其进入血液将会引起许多病症，甚至导致死亡，动物血中含Pb量不能超过 0.5ppm，否则即会导致铅中毒。即使每天摄入很低的 Pb 量，也会因它在人体内积累、贮藏而致使慢性中毒。

各种生物中含 Pb 量不等，与它们赖以生存的环境有关。

因陆地植物中苔藓类能浓缩大气中的 Pb，故可用作地区 Pb 污染的标志，例如瑞典收集的苔藓类样品，1860—1875 年的样品中含Pb量为 20 ppm；1875—1900 年增加了两倍，二十世纪上叶没有多大变化，但从 1960 年以来则增大到 80—90ppm。树木年轮中的 Pb 能揭露环境污染程度及污染历史。

海洋中的贝类动物（mytilus）分布广，它们体内含 Pb 量通常是 <1ppm，但码头附近的贝类中含 Pb 高达 3ppm，可以作海洋环境质量的指示动物。大洋鱼类肌肉中含 Pb 量很低，大约为 0.003 ppm。

人体中含 Pb 量的大小，可由血液含 Pb 量给出信息，人的血液中 Pb 的含量与他所处的环境关系密切，北美人的体内含 Pb 量要比亚非及欧洲人为高，美洲人的含铅量是随着年龄的增长而增高的。人体中含 Pb 量与大气含 Pb 量有正相关关系。

生物，尤其是微生物对沉积过程中铅的地球化学行为有着极其重要的影响，详细内容见本章铜节。

四、变质作用中铅的地球化学

主要类型变质岩中铅的含量见表 6-15，变质岩中铅的含量比火成岩及沉积岩中均低，因铅是一种活泼元素，在岩石经受压质作用的过程中，如果变质热液中含碱金属及卤族元素的话，那么铅可以被变质热液淋滤渗透，再进一步沉淀富集。

表 6-15　主要变质岩中铅的丰度（ppm）

（据 T. J. 丘，1980）

变质岩	平均值	范　围	变质岩	平均值	范　围
榴辉岩	1.5	0.1—5.5	大理岩	3.9	0.9—7
片麻岩和片岩	17.4	0.4—>100	角页岩	17.9	6—25
粒变岩	18.5	0.5—>50	板　岩	21	7—46

在变质作用过程中，原生的方铅矿等的变化，不如造岩矿物那么明显，但方铅矿是硫化物中最易活化转移的矿物，在低级区域变质过程中它可以发生破碎，但随着变质作用的增强，可以进一步发生塑性流动，进行物理迁移。也可以产生重结晶等作用，并且重结晶形成矿物颗粒的大小，与受变质程度之间有着正相关关系，即变质作用越强，重结晶形成的方铅矿颗粒愈大，反之亦然。

变质过程中的方铅矿虽然可以产生一定的物理及化学的活化转移，但由于区域变质作用是在高温下进行，受到围岩均衡压力作用的影响，铅的转移量并不能太大，距离也不会太远，但也还可以产生一些铅的富集形成铅矿床[如我国古老地层中的铅锌矿（内蒙的狼山，秦岭的厂坝等铅锌矿）是因沉积岩受到变质作用而形成的]。这些矿床中可以见到方铅矿的重结晶现象，但矿体仍然保持着沉积时的形态，为层状、似层状和透镜状等，而不整合矿体很少，受变质铅的同位素成分基本上未变，年龄也与围岩基本一致。

第三节　锌

一、锌的地球化学特征

锌位于元素周期表的第四周期第 II 族中，在自然界它的同位素及其丰度如下：Zn^{64}——48.89%，Zn^{66}——27.81%，Zn^{67}——4.11%，Zn^{68}——18.56%，Zn^{70}——0.62%。不同环境下形成的闪锌矿中 Zn^{64}/Zn^{66} 的比值是稳定的。

因锌的电子构型为 $3d^{10}4s^2$，最外层只有 2 个电子，很易失去，故在各地质作用过程中，它主要以 +2 价离子形式出现。它的次外层有 18 个电子，具有铜型离子结构的特点，有强烈的亲硫性，在自然界主要形成硫化物矿床。此外也显示出一定的亲氧性，但其亲氧性比亲硫性差些。锌的主要地球化学参数见表 6-16。

由于锌的电负性较造岩元素 K^{1+} (0.8)、Ba^{2+} (0.85)、Na^{1+} (0.9)、Ca^{2+} (1.0)、Mg^{2+} (1.2) 等高得多，因此它进入造岩矿物中显然比一般造岩元素困难，同时它的离子电位又是中等偏低，所有这些都造成锌明显地趋向于在岩浆期后作用中富集。

表 6-16 锌的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Zn	30	65.38	9.2	7.14	419.4	907	$3d^{10}4s^2$	1.6	70
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
2+	1.333	1.25	0.74 (+2) 0.88 (+1)	9.391	$Zn^{2+} \longrightarrow Zn$, −0.7628			2.70 (+2)	2.20

锌有很强的极化能力，这可由锌组成的矿物晶格中反映出来，例如 ZnO 及 $ZnSiO_4$ 中按照 Zn 与 O 的离子半径比值，Zn 应趋向形成八次配位，但实际上，在这些化合物中 Zn 强烈地趋向于四次配位。又如在闪锌矿中，由于极化引起离子的聚集，离子间的距离缩短，A—Z 间的距离小于离子半径之和，与中性原子半径之和相近，因此使闪锌矿的晶格与由自由原子形成的晶格相似，使它具有金属性质(金属光泽、导电等)。

锌在不同类型化合物中，其配位数及键的类型不相同，而在氧化物、硫化物、氯化物、溴化物等矿物中具有四次配位，其它一些化合物中可以出现五次或六次配位，它与配位体间的距离取决于其配位数。

锌主要是以独立矿物形式存在，它的独立矿物有近百种，其中只有二种是硫化物，其余皆是氧化物及含氧盐。常见的锌矿物除闪锌矿（ZnS）外，还有纤锌矿（ZnS）、菱锌矿（$ZnCO_3$）、水锌矿（$Zn[CO_3]_2[OH]_6$）、红锌矿（ZnO）、硅锌矿（$ZnSiO_4$）、异极矿（$Zn_4Si_2O_7[OH]_2 \cdot 2H_2O$）等。也有部分锌可以类质同象形式参加到一些矿物（如造岩矿物)之中。与 Zn^{2+} 离子半径相近的离子有：

Mg^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}
0.78 Å	0.78 Å	0.82 Å	0.83 Å	0.83 Å	0.91 Å

因为上述离子在硫化物和氧化物中可以相互进行类质同象置换，但这当中尤以 Zn^{2+} 与 Fe^{2+} 的半径相近，所以这二种元素关系最为密切。锌经常存在于含 Fe、Mg 的造岩硅酸盐及铁的氧化物之中。

闪锌矿中常含有较多量的分散元素(如 Ge、Ga、Cd、In 等)，它们亦是以类质同象形式置换闪锌矿中的 Zn。硫化物中 Zn 与其它离子进行置换时，除去离子半径大小之外，矿物的构造类型、配位数、键的类型、键长等都有较大的影响，构造类型相同者有利于元素的置换。

(一) 锌在宇宙及地球中的分布

因为测定太阳大气中锌的丰度有一定的困难，所以各学者得到的数据有一些差别。穆勒(1968)提出的最新资料指出，太阳大气中锌的丰度是 113 (或 250) 原子(以 Si 为 10^6 原子为标准)。

各类陨石中 Zn 的丰度见表 6-17。

表 6-17　不同类型陨石中 Zn 的丰度范围及平均值（ppm）

（据魏德波尔，1972）

类　型	变化范围	平均含量	类　型**	变化范围	平均含量
Cc_1(10)*	112—730	383	P(2)	<1—2.9	<2
Cc_2(12)	5—36.1	19	H(3)	<1—28	<3(0.5)
C_H(23)	20.6—88.5	47.3	O_{gg}(5)	<1—37	14.5
C_L(12)	8.7—290	60.4	O_g(14)	0.48—42	23.3
C_E(2)	33.6—51	42.3	O_m(30)	<1—70	≤5.8
C_{HL}(CC_1)(17)	49.9—210	116	O_f(13)	<1—38	≤9.8
Cc_2(4)	64—230	179	O_H(5)	<1—2.2	<1.2
Cc_1(5)	228—566	399	D (6)	<1—22	≤4.7
无球粒陨石(5)	2—10	4			

* 括号中为样品数；　**为类型代号（见 285 页）。

从表中可看出，碳质球粒陨石中锌的丰度最大，普通球粒陨石中锌的丰度平均为 55 ppm，与大陆玄武岩相近，无球粒陨石中锌的含量比球粒陨石少得多，铁陨石中锌的丰度最低。

由阿波罗-11、12、14 及月球-16 号取回的月样中，因各研究者采用的分析方法不同，数据差别较大。月球玄武岩中锌的丰度大致是 10 ppm，比地球玄武岩中（100ppm）低得多。维诺格拉多夫（1971）发表的数据为：月球浮土中锌为 10—30 ppm（平均为 24 ppm），月球玄武岩是 26ppm。

据黎彤(1976)计算，地球中锌的丰度为 180ppm，地壳中锌的丰度见表 6-18。

表 6-18　地壳中 Zn 的丰度

作　者	维诺格拉多夫 (1962)	泰　勒 (1964)	苗　松 (1966)	魏德波尔 (1967)
丰度值（ppm）	83	70	70	60

二、锌的内生作用的地球化学

（一）岩浆作用中锌的地球化学

因锌具有亲硫性，但它的亲硫性比铁、铜要弱，故在岩浆结晶作用的早期阶段，锌并不参加到亲硫结晶作用中，而是以类质同象形式进入铁镁硅酸盐矿物（辉石、角闪石、特别是黑云母）及铁的氧化物（磁铁矿、钛铁矿）之中，例如橄榄石、透辉石中含锌量为 40—80 ppm，石榴石的含量超过它们，铬尖晶石中含锌量高达 80 ppm。基性岩的钛铁矿中含锌量为 3000ppm，磁铁矿中为 1000 ppm。花岗岩的黑云母中含 Zn 量超过本类岩石的其它矿物。岩浆早期结晶作用形成的硫化物（磁黄铁矿）中锌的含量甚少。各类火成岩中锌的平均含量见表 6-19。

从表可见，锌在基性岩中的含量最高，随着岩石由基性到酸性，锌的含量明显下降。火成岩中 Zn 的含量变化与岩石中 Fe + Mg 总量或 Mn 的含量变化一致。但是纯镁质的结晶岩（如纯橄榄岩及其它岩石）中，锌的含量甚少，这是因 Zn^{2+} 与 Sc 相似，通常不进入镁质硅酸盐晶格之中。如果晶格中有 Fe^{2+} 存在，那么 Zn 的含量就会增加。岩浆早期结晶

表 6-19 各类火成岩中锌的平均含量

（据 K. H. 魏德波尔，1972）

岩 石	橄榄岩	辉长岩-玄武岩	碱性岩	闪长岩-安山岩	酸性岩
Zn 的含量（ppm）	56	100	50	69.9	48

作用中锌析出较少，它有向岩浆期后作用中聚集的趋势。

花岗伟晶熔浆中，锌的丰度可达 400 ppm，八倍于花岗岩中锌的含量。此作用阶段中开始有锌的独立矿物出现（如在花岗伟晶岩及霞石正长伟晶岩中，发现有闪锌矿及有一定 Zn 含量的日光榴石——$Zn_4Be_3Si_3O_{12}S$）。但一般都不形成具有工业价值的矿床。

（二）气成-热液及热液作用中 Zn 的地球化学

此作用是锌的主要析出阶段，常可以富集成矿。与火成岩相伴生的热液交代及热液充填矿床中普遍有锌的存在，特别是中、低温热液作用中，锌往往可以富集而形成巨大规模的矿床。热液作用中锌几乎完全以闪锌矿的形式出现，闪锌矿在许多情况下与方铅矿共生。许多锌矿床在空间上经常与石灰岩及其它碳酸盐类岩石相伴生。

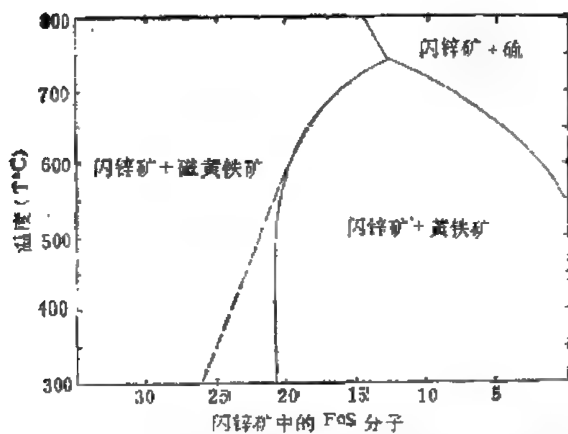
岩浆气体中 $ZnCl_2$ 是一种稳定的锌的化合物，锌在气化作用中就以此种形式迁移。在热液中铅的搬运形式，海尔杰逊（1964）认为：锌在酸性溶液中以氯化物络合物形式进行搬运。而伯恩斯等(1967)则倾向于认为：锌很可能是在碱性溶液中以硫化物络合物的形式进行迁移。J. B. 拜莱在研究了英国北彭奈恩矿田后指出，锌的氯化物络合物可能是锌在热液中的主要搬运形式，而温度的下降、pH 值的变化，硫浓度的增加则是闪锌矿沉淀的主要条件。

热液作用中锌可以来自岩浆，岩浆冷却过程中氯等矿化剂可将锌由岩浆中带出，形成富锌的热液，但更大部分的锌，可以由于热液对围岩淋滤改造而使锌进一步富集。一些层控铅、锌矿床的形成与此有关。

热液作用中的锌除了主要形成闪锌矿外，在很少数的情况下，由于火成岩脉侵入到热液交代的闪锌矿矿床中，成因晚期热液活动，可形成一些含锌的硅酸盐矿物（如硅锌矿（$ZnSiO_4$）或异极矿（$Zn_4Si_2O_7 \cdot H_2O$）等）。锌也可以进入其它硫化物晶格之中，亦可能成为少数含硫盐的组分（例如黝铜矿中可以含有一定量的锌）。此外夕卡岩矿物（如石榴石、辉石、角闪石及电气石等）中也含有一定量的锌。

热液作用中形成的闪锌矿经常含有较多的金属元素，普遍含有 Fe^{2+}。但其含量也较其它成分为多。因为一些热液含铁矿物（黄铜矿、黄锡矿等）具有与闪锌矿相同的四面体构造，且在四面体构造中 Fe^{2+} 与 Zn^{2+} 的半径相等(0.83 Å)的缘故有关，故 Fe^{2+} 在闪锌矿中交代 Zn^{2+} 的能力较其它元素为强。

据现代的研究证实，闪锌矿实际上是 ZnS-FeS 的混晶系列，实验及矿床的实例都证明，当闪锌矿与黄铁矿或黄铁矿＋磁黄铁矿共生时，进入闪锌矿中的 FeS 量明显地与闪锌矿的形成温度有一定的函数关系（图 6-6，6-7），故闪锌矿可作为地质温度计。图 6-6 表明了在 300—800℃ 情况下的闪锌矿成分与形成温度的关系（适用于闪锌矿与黄铁矿＋磁黄铁矿共生的情况）。图 6-7 表示 <300℃ 下的情况（适用于闪锌矿＋黄铁矿＋单斜磁黄铁矿的情况）。从图 6-6 及 6-7 中可以看出，在 290—550℃ 范围内的闪锌矿中 FeS 量是



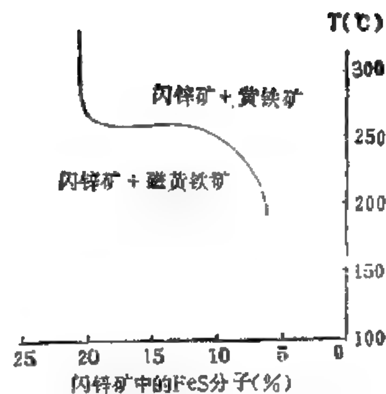


图 6-6　Fe-Zn-S 体系中闪锌矿的 FeS 量与温度的关系（据 S. D. 斯考特，H. L. 伯恩斯，1971）压力为 1 巴

图 6-7　Fe-Zn-S 体系中闪锌矿的 FeS 量与温度关系（作者同前）

一常数，为 20.7±0.6 分子%，在此范围内闪锌矿不能作地质温度计。但在 200—290℃ 及 550—800℃ 范围内可用。随着闪锌矿结晶温度的下降，其中的 FeS 将被溶离析出，在 525℃ 以下形成的闪锌矿经常具有这些富铁的固熔体斑点。经研究，这些富铁的斑点与闪锌矿(母体)之间的 FeS 差值 (ΔFeS) 与压力无关，与温度有密切关系 (图 6-8)，即闪锌矿形成温度越低，固熔体分离出来的 FeS 量就愈高，此关系也可用作测温工作，并可弥补图 6-6, 6-7 中不能用作测温的区间。当闪锌矿与方铅矿共生时，二者之间 ΔS^{34} 的差值与形成温度间也是直线关系，也可用作测温。实验也证明，因在 300—700℃ 范围内，闪锌矿中 FeS 量是压力函数，含 FeS 量随着压力的上升而加大，其关系见图 6-9。故闪锌矿又是一良好的地质压力计。

闪锌矿中 Fe 量与矿物的颜色有一定依赖关系，高温的黑色及黑褐色的闪锌矿中 Fe^{2+} 的含量为 7—13%；中温的红褐色、暗砖红色者含 Fe^{2+} 量为 3—6%；低温的黄色、淡黄色、灰白色者含 Fe^{2+} 量为 2.5—1% 及 1% 以下（据杨敏之，1958）。闪锌矿的磁性也随其

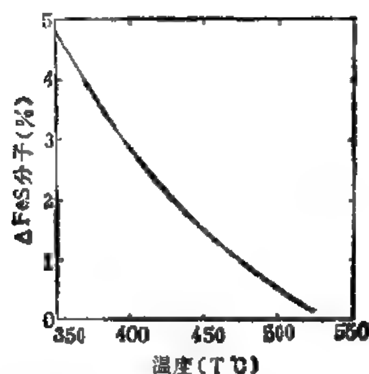


图 6-8　闪锌矿中富铁斑点和母体的 FeS 差值 (Δ) 与温度的关系
（据 S. D. 斯考特，H. L. 伯恩斯，1971）

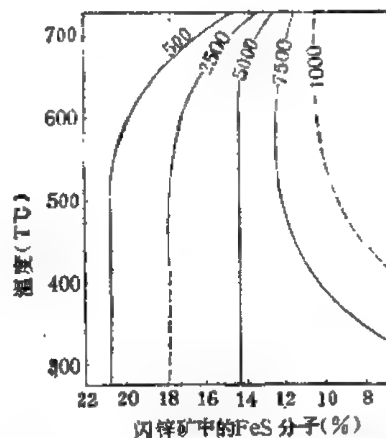


图 6-9　Fe-Zn-S 体系中压力、温度和 FeS 量的关系
（据 S. D. 斯考特，H. L. 伯恩斯，1971）
数字为压力值，单位 1 巴

中的 Fe 量增高而变强。

此外闪锌矿中还常含有 Mn、Co、Ga、Ge、In、Tl、Sn、Ag、Hg、Cd、Sb 等元素，这些杂质元素的种类及含量的多少，与闪锌矿的成因关系密切，一般高温条件下形成的闪锌矿含 Co、Fe、Mn、(Sn)；中温条件下形成的闪锌矿含有 Cd、In、(Ga)、(Sn)；低温形成的含较多量的 Sb、Tl、Ge、(Ga)、Ag、Hg 等。研究闪锌矿中这些杂质元素，同样也可大致估计矿床的形成温度，还可加强对矿床的综合利用，有时这些分散元素的价值可以超过 Zn 矿床本身。

三、表生作用中锌的地球化学

岩石中原存在于硅酸盐及氧化物中的锌，当矿物受风化时，可进入溶液，它在溶液中的浓度及搬运的距离受吸附作用，更多地受碳酸锌、氧化锌及磷酸锌等溶解度的控制。岩石风化的不同阶段中锌的含量是有变化的，这与造岩矿物分解所经历的不同阶段有关。一般来说，随着矿物分解作用的加强，锌的浓度是增加的，如哈里斯和埃登(1966)研究了美国奥克利赫默和佐治亚的花岗岩体的五个风化剖面，其中的数据如下：

新鲜的花岗岩原岩	上覆土壤				
	C_0 层	C_1 层	C_2 层	B 层	A 层
33ppm	43ppm	45ppm	45ppm	58ppm	40ppm

矿床中的锌一般都以闪锌矿的形式存在，它的氧化电位很低极易受风化，特别是当有其它硫化物存在时，闪锌矿的氧化就更迅速。闪锌矿的氧化过程如下：$ZnS + 2O_2 \longrightarrow ZnSO_4$，$ZnS + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2S$，$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S$。$ZnSO_4$ 具有很大的溶解度，能强烈地被水带走，它在中性、酸性及弱碱性溶液中均能迁移较远。因为 Zn 与 Cl、$[NO_3]^{1-}$ 所形成的化合物溶解度也大，所以在锌矿床氧化带中它不易残留，绝大部分 Zn 被迁出矿床较远的地区，这点与铅不同，方铅矿氧化生成溶解度很小的 $PbSO_4$，残留在原地，内生矿床中二者共生，表生作用下它们发生分异。在矿床氧化带中锌不形成次生富集，趋向于分散，在矿床的周围形成宽广的分散晕。因只有当溶液中的锌在迁移途中遇到碳酸盐岩石时，形成溶解度很低的碳酸锌，故在碳酸盐岩石发育的地区锌可以呈菱锌矿形式存在。稀少的情况下，锌呈矽酸盐矿物形式存在于氧化带中，主要呈异极矿，它是菱锌矿受含有 SiO_2 胶体的水溶液作用的产物。锌呈磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐沉淀的情况就更少，一般不具工业价值。在氧化或迁移途中，Zn 可以被胶体、粘土矿物、铁、锰的氢氧化物胶体等吸附，但分布不广。锌在地表风化作用下一般趋向分散，只有当碳酸盐非常发育的地区可形成规模不大的菱锌矿矿床。

土壤中的锌一般稍高于未分解的岩石(谢斯克勒特，1971)，就 86 个土样分析的资料得出平均值为 54 ppm，土壤中锌的含量与母岩的成分、有机物含量、土壤的结构及 pH 值有关。土壤中 Zn 的分布不均匀。基性及石灰岩地区的土壤中锌的含量较高。锌矿床附近的土壤中锌的浓度最大，有时可达 $n\%$。

因除去硫酸盐外，锌的其它化合物在水溶液中溶解均小，加之锌易被吸附，故正常

水体中锌的含量较低。河水、海水及大气降水中锌的含量只有 n ppb 范围。而酸性矿水中锌可达 n%，美国加利福尼亚州的高温卤水中锌的浓度为 500—700 ppm。

因正常的水体中锌的含量低，故在一般的沉积岩中锌的含量亦不高（表 6-20）。沉积岩中锌的含量与铁的含量间有一定的依赖关系，一般砂岩、砾岩中锌的含量最低，但杂砂岩中因铁的含量高，故其中锌的含量亦高。因粘土矿物对锌有吸附性，页岩中锌的含量最高，富含有机质的页岩中锌的含量又高其它页岩。在还原条件下形成的页岩，锌可呈硫化物形式出现，但总的看来，各类正常的沉积岩中锌的含量很低，而且主要处于分散状态，在一些有利条件下可产生锌的富集。

表 6-20　主要类型的沉积岩中锌的丰度

（据 K. H. 魏德波尔，1972 年）

岩石类型	远海沉积粘土	页　岩	杂砂岩	石灰岩	石英砂岩及长石砂岩	石　盐
锌的丰度(ppm)	130—150	120	105	20	30	0.1

沉积过程中锌主要以硫化物-闪锌矿形式存在，并且与方铅矿紧密共生。锌在沉积过程中的地球化学行为与铅极为相似，详细内容请见本章的铅节。

锌也是生物圈中的主要微量元素之一，对生物有一定的重要性。海相有机体中含锌量为 100—400ppm（干物质），淡水生物中锌的浓度为 20—130ppm，陆相植物中含锌量低于海相有机体，大约为 50 ppm（干物质）。某些植物在锌含量高的土壤中生长时特别茂盛（如锌堇菜，它的出现可用来指示锌矿床的存在）。石油中锌量很低，美国切弗伦油田（chevron）一般含锌只有几个 ppm（斯伦梯克斯，1971）。煤中锌的浓度一般在 50—150 ppm（留特温，1956），煤中的锌主要呈闪锌矿的形式存在。

海洋微生物在锌的沉积富集过程有着极其重要的作用，某些海洋微生物（如藻类），在其生活过程中可以从海水中吸取金属，使其富集。微生物的更重要作用是它们的还原性，它们能使无机硫酸盐还原成硫化物，这些硫化物与水体中的锌作用，形成锌的硫化物而沉淀下来。另外，微生物的生理活动过程可以改造环境的条件，也能影响到锌的化合物在水溶液中的稳定性等等，详细内容见本章的铜节。

四、变质作用中锌的地球化学

云母片岩和片麻岩是变质岩中含锌量最富者，平均丰度是 65 ppm（K. H. 魏德波尔，1972）。变质岩中锌主要存在于铁和镁的硅酸盐矿物及铁的氧化物之中，局部有闪锌矿出现。

锌是一种活泼的金属，如果变质热液含有一定量的碱金属及卤族元素，那么在变质作用下锌可以产生一定的活化转移，在局部地区发生一定的富集。闪锌矿也是很活泼的，但它的活化能力较方铅矿小些，在低级的变质作用阶段可以产生破碎，或定向排列，随着变质作用的增强，表现出脆性减弱产生塑性流动，沿着解理面滑动，在高级变质作用阶段可以产生"双晶化"及"重结晶"现象。其结晶颗粒的大小，与变质程度之间有着一致关系，即变质作用愈强重结晶形成的闪锌矿颗粒也就愈大。变质过程中形成的闪锌矿与原始成分

相比更富含 Fe，这是因为在变质作用过程中黄铁矿转变为磁黄铁矿，从而使 FeS 的活度普遍有所增强所致。与黄铁矿、磁黄铁矿共生的闪锌矿中，FeS 的含量是测定矿石变质作用期间的压力的可靠尺度（伯恩斯，1971）。变质作用过程中闪锌矿可与硅酸盐矿物反应，产生锌尖晶石。总的来说，变质作用过程中的锌具有一定的活化转移能力。尽管它经受了高温影响，但由于受到均衡的围岩压力影响，产生物质转移的量和迁移的能力也不会太大，因此在变质作用过程中可以产生一定量的锌的富集(如我国一些古老地层中的铅锌矿的形成即与变质作用有一定的关系)。矿床中虽然看到闪锌矿等硫化物的重结晶现象，但矿床仍然保持着沉积时的形态，基本上为层状、似层状或透镜状等。

第四节　金

金在远古时代就已被发现和利用(如金货币于纪元前 1500 年首先出现在中国、印度和埃及)。

一、金的主要地球化学特征

金的原子序数是 79，属第六周期 IB 族，它只有一种天然同位素 Au^{197}。金的电子构型为 $4f^{14}5d^{10}6s^{1}$。Au 与 Cu、Ag 组成 IB 族，它们的外层电子与 IA 族碱金属相似，仅有一个电子。然而次外层电子则不相同，IA 族为 8，IB 族为 18。因此，二者性质相差极大。前者亲氧，后者亲铁、亲硫。金的主要地球化学参数见表 6-21。

表 6-21　金的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Au	79	196.97	10.2	19.3	1063.0	2966	$5d^{10}6s$	2.3	0.004
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
0 1+ 3+	1.442	1.34	1.37 (+1) 0.85 (+3)	9.22	$Au^{3+} \longrightarrow Au$, 1.42			0.73 (+1) 3.53 (+3)	0.65(+1)

金的电离势、负电性和氧化还原电位较高，从而决定了金的惰性，它常呈原子状态存在于自然界中。但也可以 Au^{1+} 及 Au^{3+} 氧化态出现，并具有较强的极化力。尽管它们的离子电位不很高，但也经常与 Cl^{1-}、HS^{1-}、S^{2-}、CO_3^{2-}、Br^{1-}、I^{1-}、CN^{1-}、CNS^{1-} 等形成易溶络合物，因而导致金在热液中具有较强的活动能力。由于 Au 的亲硫性，因此主要与 Cl、S 形成稳定络合物迁移，并与亲硫元素共生。金与 O、F 亲合力小。相反，稀有金属 W、Sn、Be、REE 等则与 O、F 亲合力较大。由于金与它们在地球化学特征上的不同，因此引起二者富集条件的差异。

金是个很不活泼的金属，主要呈自然金及金属互化物出现。Au^{1+} 易和 I^{1-}、S^{2-}、

$S_2O_3^{2-}$、SCN^{1-}、CN^{1-} 等结合。金与卤族元素结合的倾向性从 $Cl^{1-} \longrightarrow Br^{1-} \longrightarrow I^{1-}$ 顺序增强。但因为地壳中 Cl 的丰度大大超过 I(Cl/I = 500)，所以这一影响将被抵销。Au^{1+} 可呈简单化合物及络合物两种形式出现。前者在水溶液中很不稳定，即使水中溶解少量的 AuCl 都要分解并歧化：



$$3Au^{1+} \longrightarrow Au^{3+} + 2Au^0,$$

但 Au^{1+} 的络合物(如 $M^{1+}[Au(CN)_2]$) 在溶液中则较稳定。因 Au^{3+} 离子电位较高，酸性较 Au^{1+} 强，故在溶液中成络离子的倾向较大，如：



$$AuCl_3 + H_2O = H_2[AuCl_3O],$$



在酸性条件下： $H_2[AuCl_3O] + HCl \longrightarrow H[AuCl_4] + H_2O$。

已知金矿物共有 30 多种，其中主要矿物列于表 6-22。 它们多呈自然金和金属互化物产出。金的亲硫性表现为仅形成一些金的碲化物、硫化物(？)。这些矿物的特点是金属键(金属互化物)或共价键(金的碲化物)很强。

自然金往往含有许多混入的杂质元素（如 Ag、Cu、Ni、Pt、Cr，Co、As、Sb、Bi、Hg 等)。金的成色及杂质元素可以作它形成时的温度、深度、成矿时介质酸碱度以及成矿专属性的地球化学标志。

除形成独立矿物外，金还分散到许多造岩矿物及副矿物中，其含量如图 6-10。

金在这些矿物中的分布有以下规律：1）长英质矿物（石英、钾长石、斜长石）中金的平均含量低于铁镁矿物(黑云母、角闪石、辉石)。2）副矿物(榍石、磁铁矿)的金含量变化幅度大，且常高于母岩。

金在这些矿物中存在的形式可能有二种：在铁镁硅酸盐矿物中，Au 与 Mg、Fe、Cu、

表 6-22 金的主要矿物

矿物名称	分子式	Au(%)
金	(Au, Ag)	>80
银金矿	(Au, Ag)	50—80
银	(Ag, Au)	0—50
钯金矿	(Au, Pd)	92—95
铑金矿	(Au, Rh)	57—66
金铜矿	(Cu, Au)	
金铱锇矿	(Ir, Os, Au)	19.3
金属互化物		
金汞齐	Au_2Hg_3 (?)	34.2—41.6
黑铋金矿	Au_2Bi	64.5—65.1
方金锑矿	$AuSb_2$	43.5—50.9
金的碲化物		
碲金矿	$AuTe_2$	39.2—42.8
针碲金矿	$(Au, Ag)Te_2$	30.7—43.9
碲金银矿	Ag_3AuTe_2	19.0—25.2
复杂金矿物		
叶碲矿	$AuTe_2 \cdot 6Pb(S,Te)$?	7.4—10.2
方硫铋金矿	$(Bi, Au, Ag)_5S_6$?	12.3

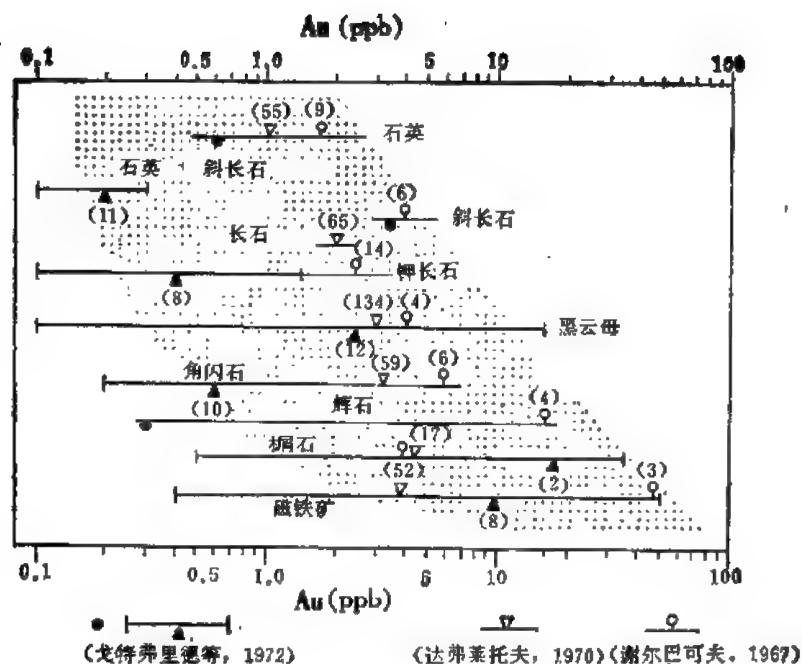


图 6-10　金在造岩矿物及副矿物中的含量(据秦宁等，1973)

V的含量有相关关系，并且矿物中(如橄榄石、辉石)Au的离散性很小，这表明金的类质同像可能占有硅酸盐矿物中一定的晶格位置。而磁铁矿、石英中金的平均含量较高，离散性较大，金可能以中性原子弥散在这两种矿物中。

金的宇宙丰度，据C. W. 阿伦(1973)数据 log M 为 2.89。Au的原子丰度，据H. 修斯和 H. 尤瑞(1956)为 0.001 原子/10^4 硅原子。Au在陨石中的分布，根据大约 275 个陨石样品中金的分析资料，各类陨石中金的平均值从 0.012 ppm (无球粒陨石) 到 1.15 ppm (铁陨石)。富钙和贫钙无球粒陨石中 Au 的平均含量十分相近 (分别为 0.012和 0.0145 ppm)，其特点是含量都很低。铁陨石含金最高，表明金的亲铁性较大 (表 6-23)。

月球样品中金的含量如表 6-24。阿波罗-11 与阿波罗-12 玄武岩的差别可能是由于取样位置不同或者是分析误差的缘故。

地球内绝大部分的金集中分布于地核 (表 6-25)。因地壳含 Au 极低，克拉克值为 4 ppb，是同族 Ag 的 1/12，Cu 的 1/18,000；近邻元素 Pt 的 1/13，Hg 的 1/25，故为丰度

表 6-23　金在陨石中的平均含量

(据魏德波尔，1974)

陨石类型		样品数	金的平均含量 (ppm)
球粒陨石	碳质球粒陨石	16	0.17
	顽火球粒陨石	9	0.34
	LL群球粒陨石	6	0.16
	L群球粒陨石	40	0.18
	H群球粒陨石	24	0.22
无球粒陨石	贫钙无球粒陨石	4	0.012
	富钙无球粒陨石	26	0.0145
铁陨石		140	1.15

表 6-24 月球样品中金的含量

（据魏德波尔，1974）

样　　品	样品数	平均金的含量（ppb）
阿波罗-11 玄武岩	8	0.23
阿波罗-12 玄武岩	9	0.042
阿波罗-11 及 12 角砾岩	10	1.7
阿波罗-11 及12 和月球-16 月球土壤	11	2.5

表 6-25 金在地球各层圈中的分布（ppb）

（据黎彤，1976）

地　壳	上地幔	下地幔	地　核	地　球
4	5	5	2600	800

最低的贵金属。

二、内生作用中金的地球化学

内生作用过程中，金富集于热液阶段，特别是中低温热液阶段。岩浆阶段中的金主要分散在造岩矿物及副矿物中。

各类火成岩中金的含量大约从 1.5—6.6 ppb。不论深成岩或火山岩中金的平均含量一般都从超基性岩、基性岩到酸性岩有规律的降低(表 6-26,图 6-11、6-12)。某些超基性岩，特别是纯橄榄岩——方辉橄榄岩中平均含金量最高为 21.3 ppb（莫伊森克，1971）。花岗岩中含金最低，只有 1.7ppb(华南花岗岩类中金的丰度研究表明，除少数超过4ppb 外，多数变化范围在 1.4—3.3ppb 之间)。金在不同岩石类型中的分布情况也反映出金的亲铁性。

表 6-26 火成岩中金的平均含量（ppb）

（据魏德波尔，1974）

岩石类型(深成岩)		分析次数	平均含量	岩石类型(火山岩)	分析次数	平均含量
酸性岩:	花岗岩	310	1.7	酸性岩: 主要为流纹岩(包括流纹英安岩、英安霏细岩)	188	1.5
	花岗闪长岩	380	3.0			
	细晶岩(包括岩脉和花岗岩脉)	23	4.2	铁镁质岩石及中性岩: (主要为玄武岩、安山质玄武岩、安山岩、粗面安山岩和粗面岩)	696	3.2
中性岩:	闪长岩、石英闪长岩、(石英)二长岩、英云闪长岩	261	3.2			
铁镁质岩石:	辉长岩(包括辉长-闪长岩)	580	4.8			
超铁镁质岩石:	主要为纯橄榄岩和蛇纹岩	149	6.6			

暗色侵入岩分异过程中金的含量与岩石中铁的含量有关。从未分异的细粒粗玄岩（0.017 ppm）演化至铁辉长岩（0.008ppm），最终为花岗斑岩及其酸性转生岩（0.0045 ppm）。

各类侵入岩中金的含量与 Fe、Mg、Cu、V 有相关关系，如图 6-13 所示。

据 Ю. Г. 谢尔巴科夫的意见，这种相关关系是因金的电负性以及在晶格中与氧成键的离子键性程度，均与 Fe、Cu、Mg、V 相似(表 6-27) 所致。金的化学键性特点表明，金

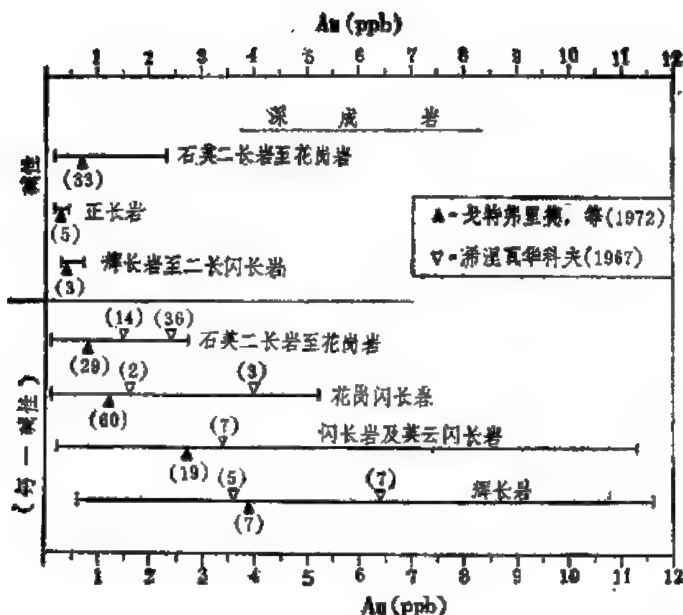


图6-11　金在不同类型深成岩中的含量(据泰宁等，1973)

——表示金的含量变化范围；( )——参加平均的样品数；▲——据戈特弗雷德等(1972)资料；△——据谢尔巴可夫(1967)资料

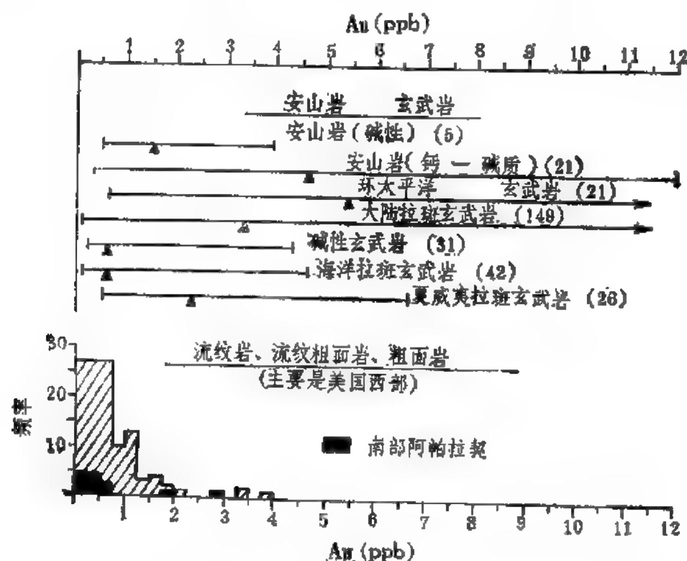


图6-12　金在各类火山岩中的含量(据泰宁等，1973)

表6-27　元素的电负性以及晶格中与氧成键的离子键性程度

(据巴札罗夫)

	Na^{1+}	Cu^{1+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	V^{3+}	Au^{1+}
电负性	0.9	1.8	1.2	2	1.8	1.4	2.3
与O成键的离子键性程度	82	58	75	54	57	65	43

有利于进入离子键程度最小的具岛状、链状构造的铁镁硅酸盐。由此看来，金以类质同象存在的含量最高的矿物应该是辉石和相应的超基性岩、基性岩。而与O结合的离子键性

高的阳离子，其含量与Au含量相关系数最小（如 Au-Mg 低于 Au-Fe_2O_3，Au-V 低于 Au-Cu）。

金矿化与岩浆作用关系的研究表明，Au的主要携带者乃是玄武岩、基性-超基性岩。世界上约80%的金矿与绿岩带有关，这与太古代原始地壳的形成有关。

据 A. A. 马拉克谢夫的看法，岩浆向酸性演化和它有关的成矿流体，其成分演化顺序一般是H_2S-HCl-NH_3-SO_3-H_2O-P_2O_5-HF-Li_2O-B_2O_3。岩浆演化至后期的超酸性钾质花岗岩，系列末端挥发组分越占优势。金和前面几种流体组分亲合力强，组成稳定络合物，有利于金的迁移富集。因此金矿床一般与花岗岩类岩浆作用的早期和中期形成的岩石有关（如中酸性的闪长岩、花岗闪长岩、斜长花岗岩和花岗岩等）。

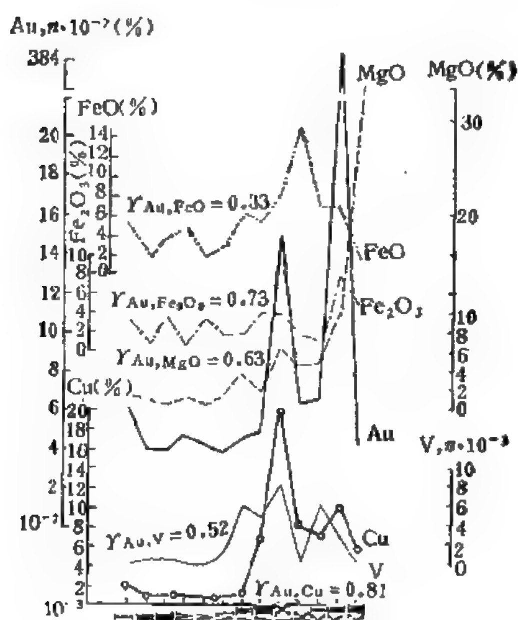


图6-13　不同岩石类型中，金和有关共生元素的相对浓度(据Ю.Г.谢尔巴科夫，1964)

I——石英斑岩；II——细晶花岗岩；III——正长岩；IV——正长岩；V——花岗闪长岩；VI——花岗岩；VII——闪长岩；VIII——闪长岩；IX——辉长闪长岩；X——辉长岩；XI——辉长岩；XII——辉绿斑岩；XIII——蛇纹岩

金在热液中的迁移形式主要为金的氯络合物和复硫络合物。热力学、成矿实验和流体包裹体等方面的研究有助于了解金的热液迁移及沉淀条件。

黑尔格森和加勒尔斯(1968)提出了金迁移的热力学模式，即在酸性（pH＝2.7—3）富氯化物（3克分子NaCl）热液中成$[AuCl_2]^{1-}$溶解是可能的，其沉淀发生在175℃以上。该模式可应用于含金黄铁矿矿床，黄铁矿石英脉中脉石矿物以钠明矾石为特征。含金不大于20 ppb的溶液就能形成有经济意义的矿体。

巴纳斯和扎曼斯克（Barnes and Czamanske, 1967）认为，金主要呈硫络合物AuS^{1-}形式迁移。但运矿流体的pH近中性，同时须有足够的HS^{1-}浓度。温度升到250℃时，pH变化在8—6之间。

成矿实验表明，金的硷金属氯化物和复硫化物体系具有高度溶解性。安德逊和鲍恩汉（Anderson and Burnhan, 1964）提出在饱和石英的硷金属氯化物溶液（3.6克分子，600℃、3千巴升至700℃、4千巴）中，金的溶解度从1000—2000 ppm。亨利（Henley, 1972）发现在2克分子浓度的KCl溶液中，压力为2千巴，并以赤铁矿-磁铁为缓冲剂的f_{O_2}条件下，金的溶解度从300℃的20ppm到500℃的900 ppm。增加HCl的浓度和增高温度有利于金的溶解度增加，f_{O_2}不是重要变量。因为在HCl和KCl组合的超临界条件下，金成$Au_2Cl_6(HCl)_n$形式溶解。

韦斯伯格（1970）在每公斤含0.2和0.3克分子的NaHS溶液中，当温度在150—250℃之间，压力约为1千巴时，实验获得金的溶解度为100ppm和200ppm。溶解度随温

度和 NaHS 浓度的增加而增加。这种溶液含 NaCl，pH 近中性。韦斯伯格认为金溶解是由于生成 AuS^{1-} 的缘故，而氯金络合物无重要作用。

以上成矿实验表明，金可以在广泛的各种热液条件下呈氯络合物或复硫络合物形式溶解。

矿物包裹体因包含有原始成矿溶液可以视作热液的样品。包裹体的研究证实了某些实验和理论研究的结果。对我国著名的山东玲珑金矿床的包裹体成分研究表明，成矿溶液中 $Na^{1+} > K^{1+}$（Na^{1+} = 14.84—17.06 毫克/升，K = 1.66—8.31 毫克/升），$HCO_3^{1-} > Cl^{1-}$（HCO_3^{1-} = 33.56—54.96 毫克/升，Cl^{1-} = 7.06—14.12 毫克/升）。这一结果和莫伊森克及弗蒂埃纳夫（Moiseenko and Fatyanov, 1972）的结论相同。他们研究了苏联远东和乌拉尔 9 个不同的含金石英脉矿床的包裹体之后指出，运矿流体为碳——重碳酸盐溶液（图 6-14）。Na 对 K 的分子比例大约是 3，HCO_3^{1-} 大大高于 Cl^{1-}。金的成色与 $\frac{Na^{1+}}{K^{1+}+Na^{1+}}$ 比值正相关（图 6-15）。对 13 个矿床形成温度的测定表明，金沉淀于 30—430℃ 之间，而大部分的金矿床却形成在相对狭小的温度区间（130—200℃）。

梅切勒斯（Machairas, 1970）指出：在某些含金黄铁矿石英脉中，高品位的金伴随高

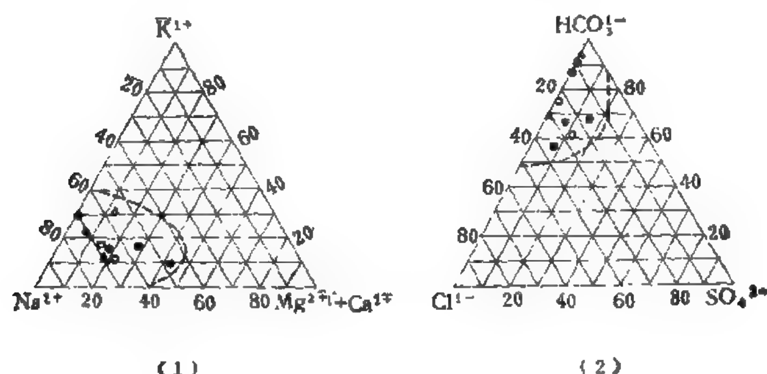


图 6-14　苏联 9 个金矿包裹体液相成分图

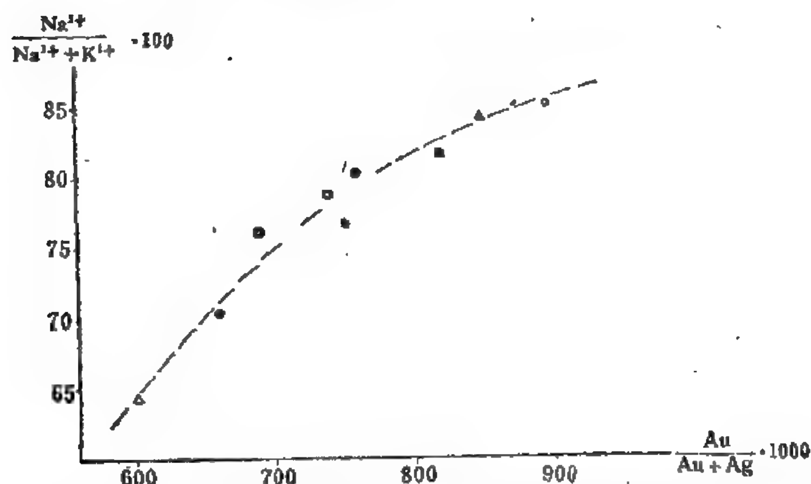


图 6-15　苏联 9 个含金石英脉矿床的金成色与成矿溶液中钾、钠含量的关系（据莫伊森克等，1972）

频率的流体包裹体，其中可见到微细的金粒。富金石英脉（30—40 ppm）的流体包裹体以富 CO_2 为特征。

除 Cl、S 外，Te 对金的迁移也有重要的影响。IB 族元素与 Te 的亲合力具有 Au > Ag ≫ Cu 的特点。由于金与 Te 的络合物可使 Au 长期保留在溶液中，随着铁、铜硫化物的沉淀，$H_2Te:H_2S$ 增加 Au 的迁移能力也增加，直至低温阶段才沉淀出来。因此，金可富集在以下二个带中：1）以黄铁矿、毒砂和含铜硫化物组合为特征的黄铜矿带；2）金银碲化物重晶石带。

含金石英脉矿床中往往可见二个不同成矿阶段。在早期高温少硫化物石英脉阶段，黄铁矿、毒砂与石英共生，一般没有金的大量富集。随着时间、空间上向晚阶段及向外带的发展，逐渐变为中低温金的多金属组合。金与碲、锑、铋、形成化合物的同时，还有自然金与碳酸盐、重晶石等的出现。显然高温阶段氯络合物对金的迁移影响较大，而中低温阶段复硫络合物则是金迁移的主要形式。

热液作用过程中金主要赋存在硫化物中。主要容金矿物为黄铁矿、毒砂、黄铜矿，其次为方铅矿、闪锌矿、辉锑矿等。石英及白钨矿有时也含金。在这些矿物中金呈包体金、晶隙金及裂隙金出现。粒度一般几至几十微米。表现为粒状、片状、树枝状及其它不规则形状。可是大部分金呈细分散相存在于黄铁矿、毒砂中，这实质上是一种结晶胶溶体。由于 Au 与 Fe、Cu、Pb、Zn 等硫化物有相似的迁移形式及沉淀条件和 Au 与 S 较难结合以及 Au 难于进入硫化物晶格，因此成细分散胶体质点为硫化物捕获。黄铁矿、毒砂矿物分子不严格，黄铁矿分子变动于 $Fe_{1.03}S_2$—$Fe_{0.984}S_2$ 之间，晶格常具构造缺陷，易容纳金原子而构成固溶体或间隙式固溶体。

对少硫化物含金石英脉而言，金可进入石英晶格的构造槽中。这是因为 Al^{3+} 替代石英中的 Si^{4+}，同时以相应的碱性元素及其它元素（包括 Au）来补偿造成的。矿物物理测试表明，石英的顺磁中心强度与金矿品位间存在正相关关系。中低温热液金也与偏胶体石英共生。金也常呈胶体形式迁移，在 SiO_2 胶体保护下相当稳定。

三、表生作用中金的地球化学

金在沉积岩中的平均含量如表 6-28 所列，从中可见沉积岩中的一般金含量与火成岩近似。

表 6-28 沉积岩中金的平均含量（ppb）
（据魏德波尔，1974）

岩石类型	平均含量
砂岩和粉砂岩	3.0
页岩	2.5
碳酸盐类岩石	2.0
深海沉积	3.4

因为金的变价性及形成络合物的能力是决定外生条件下金的地球化学特征的内因。金的表生迁移及沉积还取决于一系列外因。内生金矿床中它多以细分散状态的自然金富集在硫化物中或分散在造岩矿物（黑云母、角闪石、长石）及副矿物（磁铁矿）中。细分散的

金能否转入溶液取决于这些含金的载体矿物——硫化物和造岩矿物的稳定性及金粒的大小。在氧化带中，金可以被膏盐层、含有机酸和特殊细菌的孔隙水溶解。金在硫酸介质中，当有诸如 MnO_2、Fe_2O_3、O_2 之类的强氧化剂参与时溶解速度很快。金与还原电位高的物质接触，电化学作用可以促进金的溶解。在苏联库拉明山各种化学类型的水中，金含量分析结果表明，金的水迁移系数在 1—10.5 范围内。Ca 型水比 Mg 型水、Na 型水高。所以金矿区地下水，在弱碱性氧化条件下，不但在 HCO_3^- 型水中而且在 SO_4^{2-} 型水中，金都是活跃的"迁移者"。按彼列尔曼的分类，金属于"活动元素"。并能形成水分散流。以上是硫化物较多的金矿床表生带的情况。硫化物少的含金石英脉矿区，地下水中 Au 的含量要低一些。

在天然水和孔隙水溶液中，金可能以卤化物和其它无机络合物的形式、有机络合物形式、受 SiO_2 及有机物凝胶保护的胶体形式或粘土矿物和氢氧化铁胶体吸附的形式进行迁移。

表生条件下多种形式迁移的金，受各种地球化学障阻挡，金可以从溶液中沉淀再富集。

氧化条件突然被还原条件取代(还原障)时，溶液中金的化合物易被还原剂还原为自然金。它是金次生富集的主要控制因素，金还可在富含有机物的介质中还原为自然金。

近年来发现含微细金的碳酸盐类岩石，其成因有着争论。可能在 CO_3^{2-} 表生沉淀条件下，促使金的化合物还原为自然金。中性、弱碱性水突然取代酸性水的地段(碱性障)，使金同蛋白石、氢氧化铁和其它表生矿物一起富集。吸附障往往促使 Au 与 $Fe(OH)_3$、$Mn(OH)_4$ 一起形成堆积。金还可以被高岭石、多水高岭土和其它粘土矿物吸附而富集。

生物因素对金的表生富集也有影响，植物可以十分活跃地吸收金，金的生物吸收系数 $\left(\frac{\text{灰分中 Au}}{\text{土壤中 Au}}\right) > 1$。金在土壤中的分布以腐殖层为最高。一部分金(20—45%)处于不稳定状态，容易被雨水淋失，并被水提取物吸收。河流沉积中的植物碎片含金最高，而且金主要是和富里酸和腐殖酸有关。

因此，金除了富集在 Fe-Mn 沉积物中外，还参与生物旋迴，并与有机质有关，富集于陆相、海相黑色页岩中。

表生条件下及部分中低温热液矿床内，金常以粘土矿物胶体吸附形式存在。胶体金呈规则细小圆球质点，以单个或集合体吸附于水云母、埃洛石、高岭石的表面和边缘。

除胶体吸附外，有机物质对金的迁移、沉淀及赋存状态均有重大影响。表现在活性炭能吸附稳定的金的络合物，并在一定条件下可从溶液中沉淀出金属金。它还表现在有机物质能与金形成金的有机化合物。这种有机化合物准确结构尚不清楚，从金的化学性质来看它可形成螯合物，许多亚金螯合物已为人们熟知。又如长链型羧酸含有与金的卤素络合物起反应的硫代基，可在碱性系统中获得多种硫代亚金羧酸盐。总之，有机化合物若含有能固定 Au^{1+} 的官能团，金就能与有机酸或其衍生物起反应，形成有机化合物，但不能还原出金属金。金有时还被生物汲取。

金与有机物关系表现的第三种形式(即金为生物所汲取)。兰德金矿碳质物与汲金藻很相似，碳质物的岩矿鉴定表明与腐泥煤中真菌和藻类构造十分相近。与有机碳紧密共生的金粒最普遍的形式是一种细纤维束状集合体。纤维单体上具有的孢子表明丝状金系

真菌成因。

四、变质作用中金的地球化学

金的重要富集往往与变质作用有关。太古代、元古代古老地盾中，与绿岩带的角闪岩、绿片岩有关的金矿占世界储量的很大一部分。当地槽迴返时，区域变质作用及花岗岩化过程中带出 H_2O、CO_2、S、Cl 和 Au。变质作用一开始金就从蓝晶石、十字石带被带出。在压力约 4—6 千巴、温度 450—500℃ 条件下，金易与围岩中的 S、Cl 形成各种络合物转入变质溶液，在构造有利部位富集成矿。黄铁矿石英脉或细脉浸染型金矿床常伴随钾化及黄铁绢英岩化。成矿温度一般在 250—360℃ 之间。区域变质、花岗岩化及变质热液成矿作用是在温度、压力梯度不大的环境中进行的。矿化一般早于晚期的再生-侵入花岗岩。

实验证明，细分散在硫化矿物中的金，当温度升高时可以聚合成较大可见金粒。超过 600℃ 时金粒则开始崩解。因而，深变质麻粒岩相对金富集是不利的。

金在各种主要变质岩中平均含量见表 6-29。

表 6-29 不同类型变质岩中金的平均含量

（据魏德波尔，1974）

岩石类型	金的平均含量（ppb）
泥板岩和板岩	1.0
角页岩	8.5
片岩	2.2
片麻岩	3.9
石英岩	4.9
碳酸盐类岩石	1.5

据吉林夹皮沟地区三道沟组的变质岩用化学光谱分析方法测定的结果（吉林冶金地质勘探公司，1979）表明，角闪岩、斜长角闪岩和斜长角闪片麻岩中金的含量较高，平均达 117 ppb，但随着岩石的混合岩化程度增高而含金性显著降低，条痕状混合岩中含金为 18 ppb，均质混合岩为 3ppb，混合花岗岩仅 2ppb。

第五节 银

银的发现较金为迟。纪元前十三至十五世纪时埃及银的价格比金还高。

银有两种稳定同位素，它们的相对丰度据斯特罗明格（Strominger，1958）等资料如下：

Ag^{107}　　51.35%

Ag^{109}　　48.65%

一、银的主要地球化学特征

银的原子序数为 47，周期表上属第五周期 IB 族元素。在这个副族中，Cu、Ag、Au 的

主要地球化学参数相近。

由于铜副族中 Ag 在 Cu 与 Au 之间，地球化学特性具过渡性质(表 6-30)。Ag 的电离势、电负性虽较高，但比金低，近于 Cu。因此除形成自然银外，还经常呈硫化物出现。Ag 的原子半径、共价半径与 Au 相同或相近，金和银可呈连续的固熔体，并在共价化合物中出现金银碲化物。

表 6 30　银的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Ag	47	107.87	10.3	10.5	960.8	2212	$4d^{10}5s^1$	1.9	0.07
地球化学电价	原子半径[Å(12 配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6 配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
0,1+,2+	1.445	1.34	1.26 (+1) 0.89 (+2)	7.574	$Ag^{1+} \longrightarrow Ag$, 0.7996			0.79 (+1) 2.25 (+2)	0.60(+1)

银原子的电子构型为 $4s^24p^64d^{10}5s^1$，失去 $5s^1$ 电子为 1 + 价。矿物中 Ag^{1+} 是最常出现的稳定价态，也有 Ag^{2+} 甚至 Ag^{3+} 的化合物出现，这些化合物是络合物，仅在强氧化条件下稳定。自然界中的银除了以自然银、金属互化物存在以外，常以 Ag^{1+} 状态出现。单价银的化合物除硫化物外，常具离子键的特征。在具共价键特征的化合物中，Ag 呈高价状态。Ag 的原子半径为 1.445 Å，而 Ag^{1+} 的离子半径与它所处的阴离子环境及配位数有关，从 0.75 Å～1.38 Å。

银的矿物有 62 种，最常见的是自然银，银的硫化物和硫盐。也可见卤化物，它经常是硫化物风化的产物。最主要的银矿物是自然银、辉银矿 (Ag_2S)、深红银矿 (Ag_3SbS_3)、淡红银矿 (Ag_3AsS_3)、黝铜矿-砷黝铜矿 $(Cu, Fe, Ag)_{12}(Sb、As)_4S_{13}$、角银矿 (AgCl) 和银铁矾 $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$。

自然界很少存在纯的自然银，它经常含 Au、Hg 或其它元素，包括 As、Sb、Bi、Te、Cu、Fe、Zn、Co、Ni、Pt 和 Ir 等。Ag 和 Au 原子可形成连续固溶体。自然铜含 Ag 也可达 0.1—4.0%。Ag^{1+} 的离子半径与 Cu^{1+} 的离子半径相近。银与铜的类质同象现象见于含硫盐黝铜矿和砷黝铜矿中。Ag 与 Pb、Zn 等类质同象也很广泛，银离子被捕获在四个硫离子之间的四面体空隙中。这个过程收集了大量银于方铅矿中，使它成为主要的银矿石。在方铅矿中银的溶解度随温度降低而减小，这可从方铅矿中银的固熔体分结现象来证实。

银还经常富集在碲化物和硒化物等矿物中。碲铅矿、碲铋矿、碲金矿中含 Ag 达 0.22—4.37%。硒铜矿、硒铅矿、硒铜镍矿中含 Ag 达 0.59—8.50%。

硫化物-硫砷化物这组矿物中，方铅矿含银最高 (可达 8000 ppm) 早为人们所知。此外许多硫化物都含 Ag，含量变化范围较大(例如闪锌矿含 Ag 3—3500 ppm)。一些硫化物(例如黄铁矿)呈共价键，表现出相当大的金属特征，所以微量的其它金属元素包括 Ag 可以替代 Fe。同时作为亲铜元素的 Ag 将与硫形成共价键。闪锌矿中 Ag 可替代 Zn。

最新的实验工作表明：Ag_2S 在 PbS 中的最大溶解度大约为 0.4 克分子%。许多方铅

矿具螺状硫银矿、硫银铋矿或辉银矿的显微互生或出溶体。

银在卤化物（如 NaCl）、碳酸盐（如方解石）、硫酸盐（如石膏）、磷酸盐（磷灰石）和氧化物（如赤铁矿）等矿物中含量均微，仅在铜、铅和铁的矿物（如孔雀石、磷氯铅矿、褐铁矿、锰土）中含量可达 50—1000 ppm，这可能与 Ag 代替 Cu、Pb 有关。褐铁矿的情况不清，而锰土可能以胶体形式吸附银。

格林（Green, 1959）给出银的宇宙丰度为 0.52ppb 或 0.26Ag 原子/Si 原子 × 10^6。

戈尔德施密特(1954)指出：由于银的亲铁性与亲铜性，铁陨石的镍-铁及陨硫铁中银的含量较岩石圈硅酸盐岩石中高得多。陨石的硅酸盐相中实际上不含银。陨石中 Ag 的平均含量在铁相中可取作 2—5ppm，而在陨硫铁中可取作 18ppm。E. A. 文森特(Vincent, 1974）认为：这一数字偏高。根据中子活化法及质谱同位素稀释法测试结果，铁陨石中 Ag 的平均含量约为 20ppb，一般变化在 12—146 ppb。球粒陨石中含量较高，在 22—570 ppb 范围内，无球粒陨石在 3.1—98ppb 之间（表 6-31）。玻璃陨石的分析结果：Ag < 1 ppm（科亨，1959）。

表 6-31　各类陨石中 Ag 的含量（ppb）

（据魏德波尔，1974）

铁陨石	球粒陨石	无球粒陨石
D 12—18	Cc 570—120	Ap 98—3.3
H 33—79	Ce 377—52	Aor 19—3.1
Dg 73—146	Cu 98—29	Ado 40—58
Om 131—83	Cl 170—37	Ap 37
Of 48—82	CH 198—22	Aa 18
Off 28		Ac 13—74

据戈尔德施密特（1939）资料银的克拉克值为 0.02 ppm，近年来的数字为 0.07 ppm（魏德波尔，1967；维诺格拉多夫，1962）。

二、内生作用中银的地球化学

维诺格拉多夫(1962)给出主要类型岩浆岩中银的平均含量如表 6-32。

表 6-32　主要类型岩浆岩中银的平均含量

（据维诺格拉多夫，1962）

岩石类型	银的平均含量（ppm）
超铁镁质岩石(纯橄榄岩等)	50
铁镁质岩石(玄武岩、辉长岩等)	100
中性岩(闪长岩、安山岩等)	70
长英质岩石(花岗岩、花岗闪长岩等)	50

涂里干和魏德波尔（1961）的数字也很近似。银的富集主要与基性岩和中性岩有关。

岩浆作用阶段银不形成富集，主要分散在造岩矿物中。博莱（Boyle）发现几乎所有的硅酸盐都含银，但很少超过 0.5ppm。Ag 与任何其它金属不存在明显关系，可能在某些富钠硅酸盐(如钠长石、方钠石及钠沸石中 Ag^{1+} 替换 Na^{1+})。泰勒(1965)提出了 Ag^{2+} 替代硅酸盐中 Fe^{2+}、Ca^{2+} 和 Na^{1+}，但还没有证据证明。

岩浆阶段少量的银伴随火成岩中次要的硫化物相，可能优先进入不混溶的硫化物熔体。岩石中银与其它元素似乎没有明显的关系。格陵兰、斯卡葛尔德分异的基性层状侵入体内，分异形成的各类岩石中银的含量似乎没有系统的变化规律。推断银大部分呈原子分布，而非呈银离子与造岩矿物的阳离子置换。硫化物中，Ag 主要富集于铜的硫化物相，但含铁硫化物相含 Ag 很低，可能银的亲铜性促使其富集于铜的硫化物中。

在少硫化物的岩浆结晶作用中，Ag 在硅酸盐晶体液体中的分配系数明显大于 Cu、Au。与斯卡葛尔德岩体相反，塔斯马利亚（Tasmania）大湖的"辉绿岩"岩席随岩石分异作用的进展，Ag 的浓度逐步增长，而结晶作用很晚阶段才出现的硫化物富 Cu、Au、Ir，却缺乏 Ag。因为银在结晶作用过程中被大量消耗。

银主要富集在热液阶段，特别是中、低温热液作用阶段。戈尔德施密特指出，与三类不同火成岩系列有关的银矿床，地球化学特征不尽相同。

银的富集主要与辉长岩类有关，某些含银极富的热液银矿床与辉绿岩之间有密切的关系(如在加拿大特米斯卡明的可巴尔特地区)。

与辉长岩岩浆有关的含 Ag 硫化物矿床，随温度降低可有：

1）含银很少的，岩浆晚期以磁黄铁矿为主的铜镍硫化物矿床，Ag 主要富集在黄铜矿中。

2）高温热液铁铜硫化物矿床，有时也含有锌的硫化物，显然含更多的银，它也主要富集在黄铜矿中。

3）中温热液 Ni、Co 的砷碲化物矿床，含银较富。银主要是以硫化物、锑化物或自然银状态存在。在较低温情况下还可能有 Hg 伴生。

4）更低一些温度的矿床与玄武岩、煌绿岩、火山岩及次火山岩有关，以主要以铜为主、银为次的热液矿床为代表。其中铜和银是与葡萄石、硅硼钙石和沸石伴生，显示出成矿温度较低。

银的热液矿床还与安山岩或响岩以及英安岩和粗面岩有关，金和银矿脉以含铋、锑、碲化物为特征，可以美洲西部及中欧的例子为代表。

另一系列热液银矿床主要与花岗岩类有关。Ag"隐蔽"在方铅矿中，Ag 高浓度进入方铅矿是十分肯定的。

银在内生过程中的活动性质与金不同，它在溶液中稳定，常与 Pb、Zn 一道迁移，中低温热液是银的主要富集阶段。银在硫化物中聚集能力由方铅矿（PbS）⟶黄铜矿（$CuFeS_2$）⟶闪锌矿（ZnS）⟶黄铁矿（FeS_2）递减。Ag 呈 Ag_2S 或自然银低温分泌物微包体见于方铅矿等硫化物中。

银在地质历史上的演化规律与金不同，大部分的银富集在较晚时期——燕山期、特别是阿尔卑斯期。

三、表生作用中银的地球化学

内生作用形成的矿物，在表生条件下易被空气中的游离氧或被溶于循环地表水的氧所氧化。比较大的单价阳离子易被下渗的地表水向下带出，而在地下水面以下的胶结带或次生富集带重新沉淀，形成银和铜富集带。次生富集带里银以金属银、硫化物（辉银矿）、锑化物以及各种银的含硫盐(如淡红银矿、深红银矿、脆银矿、硫锑铜银矿、硫银锗矿、黑硫银锡矿以及许多其它矿物形式存在)。而铁帽中银则以卤化物及含银的黄钾铁矾残留下来。

风化作用过程中(如基岩中含银量较高或下面有矿化现象，则上覆土壤中银的含量就高)。银富集在土壤中的A层，那里富有机质。土壤中银的含量一般<0.01—5ppm。支配银在土壤中活动及沉淀的因素中，氧化还原电位 Eh 仅起间接影响。铁、锰的水化沉淀作用(如锰土对银有特别大的吸附量)和介质的 pH 值起着重要的作用。酸性环境下银盐较易溶解，活动性较大，pH > 4 时活动性变小。有机物可强烈地吸附银或形成螯合物，使银在A层以及在泥煤和富有机质岩石中富集。一些络阴离子(如 SO_4^{2-}、NO_3^{1-}、HCO_3^{1-} 及一些有机酸促使 Ag 溶解并增加其活动性)。而另外一些阴离子 PO_4^{3-}、Cl^{1-}、Br^{1-}、I^{1-}、CrO_4^{2-} 和 AsO_4^{3-} 使 Ag 成不溶化合物沉淀，抑制其活动性。H_2S 及 S^{2-} 的存在将使 Ag 成硫化物沉淀。硫代硫酸根离子 $(S_2O_3)^{2-}$ 使银成易溶络合物 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$。而溶液中 Cl 过剩同样可以形成易溶和活动的络合物 $[AgCl_2]^{1-}$ 或 $[AgCl_3]^{2-}$。在低的 P-T 条件下，决定银的地化性质最重要的反应之一是 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 在溶液中的比率：



$$Fe^{2+} + Ag^{1+} \rightleftharpoons Ag + Fe^{3+}。$$

Fe^{2+} 富 Ag 则沉淀，Fe^{3+} 富 Ag 则离子化，活动性增强。溶解的锰盐可能也起类似的作用：



$$2Ag^{1+} + Mn^{2+} + 4OH^{1-} \rightleftharpoons 2Ag + MnO_2 + 2H_2O。$$

天然水中银可以呈多种具不同溶解度的化合物形式存在，其中最重要的形式是 Na 和K的各种氯银络合物(如 $Na[AgCl_2]$)、硫银和多硫银络合物以及硫氢络合物(如 AgS^{1-}，$[Ag(HS)_4]^{3-}$，$Ag_2S \cdot nH_2S$ 等)。还有可溶的有机化合物。硫代硫酸络离子 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 局部可能是主要的，但在酸性介质中迅速分解。银也可以连硫酸盐或连多硫酸盐形式迁移。

此外银可以呈氯化物、硫化物、碲化物等化合物胶体形式产出。在水中也可象在土壤中一样与有机络合物结合甚至形成螯合物。

河水、海水中银的含量低、变化范围小，一般在 0.10—0.60 ppb 之间。泉水中略高，酸性水较中性水、碱性水含 Ag 更高。

涂里干和魏德波尔（1961）给出的各种主要类型沉积岩中银的含量几乎均在 0.0*n*—0.1ppm 范围内。

银在正常的页岩、砂岩、灰岩和蒸发岩中含量很低。沉积岩中含银最高的是黑色页岩、硫化物板岩及含碳质和磷酸盐质页岩(表 6-33)。博莱（1968）和其他研究者发现，银在后面几种类型中主要伴随碳质物质和非常细粒的硫化物，特别是黄铁矿。他指出一个有趣的规律，对于沉积岩中黄铁矿及毒砂，银优先富集在前一矿物，金富集于后者。沉积

表 6-33　加拿大某些沉积岩的银含量

（据涂里干和魏德波尔，1961）

岩　石		含量 (ppb)	岩　石		含量 (ppb)	岩　石		含量 (ppb)
砂质岩石	砂　岩	250	钙质岩和蒸发岩	灰　岩	150	粘土质岩石	灰绿色页岩	190
	石英岩和砂岩	220		白云岩	120		红色页岩	110
	石英岩	310		石　膏	<100		红色及浅黄色页岩	190
	硅质石英岩	250		硬石膏	<100		黑色页岩	320
	钙质石英岩	360					碳质和磷酸盐质页岩	430
							含黄铁矿、砷黄铁矿板岩	2200

岩中银也与富钾的粘土矿物和铁的水化物及锰的氧化物伴生。

沉积物中银的地球化学研究较少。残余碎屑沉积物中一般不含银，除非在特殊情况下，砂矿中富集了含银的自然金。

还原条件下含有硫化物的沉积物（如挪威、瑞典的上寒武纪与下奥陶纪的黑色含硫化物页岩），在几百里内含银平均约 1ppm，较岩浆岩中的平均含量约大 50 倍。

在中欧二叠纪含铜页岩的沥青层中，曼斯菲尔德的含铜页岩中含 100 ppm 的银，290000ppm 的铜及 5000ppm 的铅。其中 Ag:Cu = 1:2900，Ag:Pb = 1:50。以 Ag 对 Pb 的比例而言，Ag 相对更加富集，这可能是由于在很稀的溶液中，发生沉淀时硫化银的溶解度很低所致。

这些矿床的成因似乎不可能是岩浆热液作用。博莱（1968）认为这些同生和后生成因矿床是由于地表水或地下水、原生水或变质水沉淀以及扩散富集而成。矿脉及后生矿床中的银来自围岩。银离子或络离子通过充填在岩石孔隙及裂隙的液相扩散富集。他的计算表明，在 2 亿年期间，在石炭纪和三叠纪含铜-银砂岩的形成过程中，来自围岩的银离子或分子，在 25℃ 温度条件下，由于扩散作用可能已迁移了 4 公里的距离。相似的情况在高温高压下气液或 CO_2 充满岩石时，类似的扩散作用可能获得。这对于某些变质矿床和矽卡岩矿床是重要的。博莱估计银离子或银化合物的"分子"在 300—500℃ 条件下，每百万年可扩散约 1.75 公里。一个相当规模的银矿床按这种机制，可在大约一百万年内形成。

四、变质作用中银的地球化学

变质岩中银的分析资料很少，根据银的有限资料得出的规律还需进一步验证。博莱（1968）指出，银主要分布于铁、铜硫化物及铁镁矿物中。还指出花岗岩化及伟晶岩化阶段中的银并不富集，而强烈富集在变质作用和花岗岩化作用晚阶段的矿脉和其它矿床中。在区域变质和接触变质作用中，作为亲铜元素的 Ag 可能跟随 S、As、Sb 和 Au、Pb、Zn、Cd、Bi、Cu 一起迁移，它们的扩散率和 Ag 相似。他并注意到 Ag 与 K 伴生。Au-Ag 脉和 Pb-Zn-Ag 矿床常产于富钾的蚀变带。

加拿大耶洛奈弗的绿岩带 Au-Ag 矿床中，绿泥石片岩带的银较火山岩低。博莱认为当火山岩变为绿泥石片岩时，银减少（表 6-34），可能是银迁移到扩容带去了，在那里富集成 Au-Ag 石英脉和透镜体。

表 6-34 变质岩中银的含量
（据博莱，1961）

岩石类型	平均银的含量（ppb）
角闪岩（角闪岩相）	~1000
角闪岩（绿帘石角闪岩相）	~700
绿泥石片岩（绿片岩相）	~300

在各种地质作用过程中，银总是伴随金和其它一些重金属和亲铜元素。矿床中 Ag/Au 比值可以作为地质温度计。一般深成高温矿床 Ag/Au 比值较低，浅成及表生矿床比值较大（表 6-35），但也有例外的。因为影响 Ag/Au 比值的因素除温度外，还有压力和氧逸度等。

表 6-35 某些矿床中 Ag/Au 比值
（据博莱，1968）

矿床类型	Ag/Au 比值
肖德贝利硫化物 Cu-Ni 矿床	15—31
夕卡岩矿床	0.1—200
含金石英脉（前寒武纪）	0.08—0.73
含金石英脉（第三纪）	3—200
斑岩铜矿	10—800
中低温多金属矿脉	50—>10000
自然银-Co-Ni-As-Bi 脉	100—>10000
碳酸盐类岩石中侵染 Pb-Zn 矿床	10—1000
砂岩中浸染状及脉状矿床	100—300
金砂矿（各种类型及时代）	<1

第六节 砷

一、砷的地球化学特征

砷是元素周期表中第四周期的元素，它与氮、磷、锑、铋共同组成第五族的主副族。其中砷、锑、铋三个元素显然都属于岩石圈上部的稀有组分，它们的地球化学性质比较接近。

砷的地球化学参数列于表 6-36 中。

从电子构型看，砷、锑、铋都可以形成3+价或 5+ 价的阳离子。但它们在自然界中分布的实际情况来看，其变化要比这复杂得多。在化学上它们是半金属元素族，既可以形成简单的阳离子和阴离子，又能和氧、硫、硒、碲形成络阴离子，甚至还可以形成络合的阳离子 $(SbO)^{1+}$（如铌钽锑矿）。随着原子量的增加，离子的电价可从 5 价占优势转变为以 3 价占优势。它们的络阴离子的酸性程度在周期表中从上到下明显下降。形成的硫化物，

表 6-36 砷的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米^3/克原子)	原子密度(克/厘米^3)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
As	33	74.92	13.1	5.727	817	613*	$4S^24P^3$	2.0	1.8
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
3−,0,3+,5+	1.248	1.20	2.22 (−3) 0.46 (+5)	9.81	$H_3AsO_4 + 2H^{1+} \rightarrow HAsO_2$, 0.58			10.87(+5) −1.35 (−3)	2.65(−3) 15.20(+5)

* 升华。

其稳定性则从上而下增加。

由于砷在自然界中的分布有以下几种形式：1）自然砷及砷的合金（如砷锑矿 AsSb、微晶砷铜矿 Cu_3As）。2）As^{3+} 的简单硫化物和氧化物（如雌黄 As_2S_3、白砷石 As_2O_3）。3）As^{5+} 形成砷酸根络阴离子 $[AsO_4]^{3-}$，它与 Fe^{3+}、Cu、Pb、Zn 等重金属形成砷铁矿 $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$、翠绿砷铜矿 $Cu_3(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot H_2O$。4）As 与 S 形成含硫盐阴离子 $[As_mS_n]^{x-}$，并与重金属 Fe、Cu、Pb、Zn 等形成含硫盐矿物：硫砷铅铜矿 $FbCuAsS_3$。5）As 可能以阴离子的形式 As^{3-} 或 As^{n-}，替代矿物中的 S^{2-} 离子。

因此砷是个相当复杂的元素，它的离子性质与介质的 pH 值及其它热力学条件有关。应当着重指出，由于砷既能形成阳离子或阴离子，因此也易于从阳离子或阴离子转变为中性原子。在大多数情况下 3 和 5 价是砷最重要的电价，而在含硫盐和硫化物中则以 3 价占优势，在含硫盐中只在极稀有的情况下，才考虑有 5 价离子的存在。

在太阳系中砷的丰度为 7.2（宇宙丰度标准 Si = 10^6），这个数值是用内插法在 Ge^{73} 与 Se^{77} 之间估计出的 As^{75} 丰度，在太阳光环中未发现有 As 的谱线。在陨石中砷的含量是比较离的，据 H. 奥尼希（Onishi）对 14 个样品的统计，普通球粒陨石中砷的平均值为 2.2 ppm，其中硅酸盐相为 0.3 ppm，硫化物相为 10 ppm，金属相为 12 ppm。3 个碳质球粒陨石中砷的平均值为 2.1 ppm。据 11 个八面体铁陨石的统计，其中砷的含量范围从 3.9—30 ppm，平均值为 10 ppm。砷在三个方陨铁中的平均含量为 5.3 ppm。以上 14 个铁陨石中砷的平均值为 9.3ppm。

奥尼希统计的月岩样品中砷的近似平均值如下：阿波罗-11：玄武岩（A 型）中为 0.04ppm；玄武岩（B 型）中为 0.06ppm；角砾岩（C 型）中为 0.03 ppm。

阿波罗-12：玄武岩中为 0.04ppm，角砾岩中为 0.03ppm。

阿波罗-14：碎屑岩和角砾岩中为 0.08 ppm。

但值得注意的是：从阿波罗-11采集的月壤（10084 号）中分离出一种金属颗粒（数量为 0.6%），经分析这种金属颗粒中的 As，发现其含量很高。对所有样品分析的结果为：10 个样品为 13—60 ppm As（平均值 30ppm），9 个样品为<10 ppm As，3 个样品为<20ppm As，2 个样品为 <30 ppm As。因此认为这些金属颗粒对月壤中的砷含量影响很大，致使月壤中砷的含量不均匀和离差大，加上分析方法上存在的问题，使很难获得砷的准确平均

值。但根据上述估计，砷在月球物质中的近似值，仍可看出月岩及月壤中砷的含量比大陆玄武岩及球粒陨石都低得多。

二、内生作用中砷的地球化学

砷在地壳中的丰度为 $1.7\times10^{-4}\%$（维诺格拉多夫，1962 值），与 $1.8\times10^{-4}\%$（泰勒，1964 值），这两个数值基本上是一致的。

表 6-37 的数值表明，在各种类型岩石中砷的丰度变化不大，而且不同作者之间的数值也很接近。正如 H. 奥尼希所指出，在花岗岩、中性岩、玄武岩和辉绿岩、辉长岩中，砷的丰度和分布模式都十分一致。

表 6-37　各种类型火成岩中砷的丰度表

资料来源	石陨石(%)	超基性岩(%)	基性岩(%)	中性岩(%)	酸性岩(%)
涂里干，魏德波尔，1961	—	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$1.9\cdot10^{-4}$	$1.5\cdot10^{-4}$
维诺格拉多夫，1962	$3\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-4}$	$2.4\cdot10^{-4}$	$1.5\cdot10^{-4}$
奥尼希，1955	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}\pm0.2$	$1.4\cdot10^{-4}\pm0.2$	$2\cdot10^{-4}$	$1.5\cdot10^{-4}$

关于砷在主要造岩矿物中的分布，一般认为有以下几种替代形式：As^{3+} 和 As^{5+} 替代 Al^{3+}、As^{5+} 替代 Fe^{3+} 和 Ti^{4+}、As^{5+} 替代 Si^{4+}。根据离子半径的大小，As^{3+} 和 As^{5+} 可分别或同时进入斜长石构造中替代四面体位置的 Si^{4+} 或 Al^{3+}，或由 As^{3+} 替代八面体位置中的 Al^{3+}。要形成象 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 一样的四面体络阴离子，As^{3+} 可能嫌太大了，但是 As^{5+} 是易于形成 $[AsO_4]^{3-}$ 络阴离子的。由于斜长石中砷的含量比较低，因此 J. R. 厄桑 (Esson) 怀疑 As^{3+} 进入八面体构造，As^{5+} 进入四面体构造中同样都不怎样有利。而在同一岩体的辉石中，砷的含量却比斜长石大 2—5 倍，这可能是由于辉石构造中有大量较小的阳离子[如 Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Ti^{4+}（它们的离子半径分别是 0.66、0.51、0.64、0.68）存在]，除 As^{5+} 替代四面体中的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 外，使 As^{3+} 也得以进入八面体位置中。因为在橄榄石、钛铁矿和磁铁矿中，砷可能以 As^{3+} 离子直接替代其中的 Ti^{4+} 和 Fe^{3+}，在橄榄石中可能有部分是 As^{5+} 替代 Si^{4+}。所以 J. R. 厄桑得出的结论是造岩矿物中的砷大部分是 As^{3+} 离子，而 $[AsO_4]^{3-}$ 或其它某些 As^{5+} 的络合物则有集中到残余溶液中的趋向。

对格陵兰斯卡尔葛德 (Skaergaard) 辉长岩中砷的分布研究表明，砷主要富集在岩浆分异系列的晚期岩石中，而在早期和主要阶段结晶的岩石中砷的含量都比较低。由于岩石圈上部的砷亲氧性较弱，因此在早期岩浆形成的氧化铁矿石中，砷的含量也很低。因只有在铁族金属的硫化物中比较高，砷常替代其中的硫。故在岩浆分异过程中，砷又可跟随硫进入到与辉长岩和苏长岩共生的磁黄铁矿中。V. M. 戈尔德施密特估计，这种类型的岩浆硫化矿石中砷的平均含量至少有 2000ppm。在斯卡尔葛德岩体的上部早期贯入的花斑岩中，含有斑点状的铁硫化物，其中砷含量为 100ppm。在晚期贯入的酸性花斑岩铁硫化物中，砷含量达到 10,000 ppm。砷虽然在硫化物中相对比较富，但由于硫化物的数量有限，因此岩石中的砷，实际上被分配到硫化物副矿物中的只占很少部分。但也要注意到奥

尼希指出的另一种现象，在美国明尼苏达州的含铜镍硫化物的辉长岩中，砷的含量只有0.2 ppm，这是已经检查过的含硫化物辉长岩样品中的砷含量的最低值，在这个样品中至少说明砷没有进入岩浆硫化物中的趋向。

在各种类型的火成岩中，有时还可见到各种各样的砷化物(例如在橄榄岩中的红砷镍矿 NiAs，在我国华南一些花岗岩中发现有砷钇矿。在伟晶霞石正长岩中有斜方砷铁矿 $FeAs_2$)。

对于热液矿床，目前趋向于按物质来源的不同，区分为岩浆成因热液和非岩浆成因热液两大类，但气成及热液阶段仍是砷成矿的重要时期。例如在高温热液的毒砂锡石类型矿床中，有时毒砂 FeAsS 在矿石中占矿物总量的 50% 以上。在中温热液型含砷的硫化物矿床中，砷则产于多金属矿石中，属于含砷的矿物有毒砂、黝铜矿、砷黝铜矿和镍的或钴的砷化物(如红砷镍矿、砷钴矿、砷镍矿、辉砷矿等)。

应当指出，黝铜矿族矿物是较重要的一类含硫盐矿物。在黝铜矿 $4CuS \cdot SbS_3$、砷黝铜矿 $4CuS \cdot AsS_3$ 内砷与锑之间存在完全的类质同像关系，而砷与铋之间只存在有限的类质同像关系。

对黝铜矿的矿物学研究表明，砷和锑的含量还直接影响到矿物的某些特性。在矿物中其它元素的含量大致相等的情况下，砷含量较高的矿物其反射率 R 较低，维克硬度值 VHИ 较高，单位晶胞棱长 a_0 较小。反之在锑含量较高的矿物中，则转变为 R 较高，VHИ 较低和 a_0 较大。当 Bi^{3+} 替代 Sb^{3+}、As^{3+} 时，对矿物 R 影响不大，VHИ 可稍有下降或影响不大。事实上砷含量的变化不仅表现在矿物的某些特性上，而且也表现在矿床的矿物空间分布规律上。据秘鲁莫洛科查矿区分带模式的资料，该区的矿床可分为三个不同的矿带：1）中心带：由斑岩型和夕卡岩型铜矿组成，所含矿物有硫砷铜矿和少量黝铜矿族矿物。2）中间带：由交代型及脉状型铜铅锌矿床组成，常见矿物有黝铜矿和砷黝铜矿。3）边缘带：由脉状型铅锌银矿床组成，矿物中有较多的银黝铜矿。

由于中心带分布的是以富砷的矿物为主，通过中间带逐渐转变到边缘带以富锑矿物为主。从表 6-38 中化学分析的数值可清楚地看到这种规律性。

表 6-38　黝铜矿族矿物中砷、锑等元素的含量表

矿　物	Cu (%)	As (%)	Sb (%)	Bi (%)
砷黝铜矿	50.30	19.40	1.30	—
黝铜矿	39.44	4.27	22.61	0.30
银黝铜矿	22.94	0.06	24.03	0.98

表6-38的数值表明，As/Sb 比值从中心到边缘带有递减的趋势，这个特点对于普查找矿工作有一定指导意义。

在低温热液型雄黄-雌黄矿床中，雄黄 AsS 是所有半金属元素矿物中，唯一的一个单硫化物。我国湖南慈利有这种特殊的雄黄矿床，该矿床的主要矿物有雄黄，其次是雌黄、砷华、自然砷等，雌黄有原生与次生的区别，原生雌黄经常成鳞片状与雄黄穿插共生，次生雌黄多成皮壳状覆盖于雄黄之上。砷华及自然砷偶见于矿床的氧化带中。

此外我国贵州地区广泛分布的沉积-改造汞矿床中，雄黄与雌黄是辰砂经常的共生矿物。

已知硫化矿床中的砷不仅含在砷化物中，而且还可以替代S进入到硫化物中。K. 泰克赫舍（Takahashi）总结日本最北部硫化矿物中次要元素含量时，发现砷的含量在方铅矿中为<80—1000ppm、闪锌矿中为<80—1000 ppm、黄铜矿中为 <80—5000 ppm、黄铁矿中为 < 80—5000 ppm。这表明砷不仅可含在各种硫化物中，其含量还可以有较大的变化。

在火山作用的气化产物中，常发现有砷化物。V. M. 戈尔德施密特曾发现火山喷气的产物中有两种砷硫化物——AsS 和 As_2S_3。W. 盖尔默（Geilmann）测定西爪哇两个火山硫样品，其中砷的含量分别为 62 和 9 ppm。在日本北海道火山喷气冷凝水中的砷含量分析结果，As^{3+} 为50—784 ppb，As^{5+} 为13—180 ppb，As^{3+} + As^{5+} 为 63—812 ppb，平均值为 487ppb。这些现象都表明砷与火山作用有密切的关系。

三、表生作用中砷的地球化学

由于没有关于砷在岩石风化时行为的资料，因此只能从土壤来了解它在风化带中的一般情况。据 K. T. 威廉斯（Williams）对美国各种类型土壤的分析结果表明，由于有30% 的土壤中含砷低于 5 ppm，50%的土壤为 5—10ppm，约 20% 的土壤为>10ppm。因此土壤中的砷大于它在火成岩中的含量，在表生作用中产生砷的富集。

在硫化矿床氧化带中，砷的主要矿物——毒砂属于中等稳定的硫化物，它经氧化后可形成臭葱石 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ 或其它铁砷酸盐。砷的氧化物和硫化物在水中的溶解度都很低(如 As_2O_3 在 25℃ 时每 100 克水中只溶解 2.05 克，As_2S_3 在 18℃ 时每 100 克水中只溶解 0.05 毫克，只有硷金属的砷酸盐例外)。

据测定在雨水中砷的含量约为 1ppb，在南极洲的雪中含砷为 0.6 ppb。在美国哥伦比亚河中含砷为 1.56 ppb，德国的萨勒河中含砷为 9.3 ppb，后者的可溶性部分占 6.9ppb，悬浮部分占 2.4ppb。S. 凯纳默雷（Kanamori）发现日本湖水中砷的含量有向湖底增加的现象，以长野的基泽克湖为例，该湖水深 29 米，表层水中含砷为 0.7ppb，离湖底20公分处为10.4ppb，5 公分处为 7.6 ppb。又如巴西的莱格多甘伯湖，因有热水补给，湖水中砷的含量高达 2.2 ppm，而在湖底的淤泥中 As_2O_3 的含量为 4.72%。在热泉中砷含量的资料较多，而且砷含量一般都比较高，据日本对 190 个热泉水的统计，砷的平均含量为 0.3 ppm。无论在中性、硷性及酸性热泉中，砷的含量以 0.2ppm 为最常见。而砷含量最高的热泉，是德国的巴特迪克海姆热泉，砷含量为 13ppm。

海洋的表层水中砷的平均含量为 2 ppb，随着海水深度的不同，砷的含量会有一定的变化，但目前尚未得出其变化的规律。

在深海沉积物中，据奥尼希的统计，12 个深海粘土(太平洋 2 个、大西洋 5 个、日本海 5 个)中砷的平均含量为 11ppm。

在页岩中砷的含量明显高于火成岩。这方面一般认为砷类似于钼和其它重金属，因页岩含有有利于砷富集的硫化物和有机质。但砷的含量变化很大，不易得出正确的平均含量。H. 奥尼希曾测定 3 组欧洲和日本古生代及中生代的页岩(共 60 个样品)，得出砷的平均含量为 13ppm，北美 24 个页岩样品中砷的平均值为 12ppm。H. A. 陶特勒（Tourtelot)测定美国中西部 107 个海相和陆相页岩、粘土样品，得出砷的平均值为 13ppm。故H.

奥尼希建议采用 13 ppm 为页岩中砷的丰度。H. A. 陶特勒认为在陆相碳质页岩及近岸相页岩中，砷的含量与有机碳的含量无关，但远海相页岩中砷的富集则与有机碳有关。

V. M. 戈尔德施密特提出：氢氧化铁沉积物中含富集砷，在他测定的德国、法国和瑞典共 15 个中生代海相铁矿石样品中，其中 3 个样品含砷 700ppm，2个样品含砷 100ppm，其它 10 个样品含砷量则介于两者之间。E. Ф. 什纽科夫 (Шнюков) 研究苏联亚速海-黑海成矿省上新统基米里铁矿中砷的分布。该铁矿中普遍含砷，但不同地区含量有变化，他同意砷是被氢氧化铁吸附的。由于不同地区氢氧化铁凝聚速度不同而影响了砷的含量，当凝聚速度快时被吸附的砷就多，因此砷含量与该条件下是否有足够促使铁凝聚的凝聚剂有关。

在石灰岩中砷的含量很低，当有黄铁矿及有机质存在时是例外，石灰岩中砷的平均含量为 1ppm。在砂岩中，因为来自火成岩中的石英本身含有砷，所以砂岩应当含砷，但一般认为纯石英砂岩中砷的含量不会高，只有含其它附属矿物时砷的含量才比较高。

在我国华南地区，砷常与其它元素(如锑、汞、金、铅、锌和钨等)在地层中形成多元素富集而成为控矿层位和层控矿床的特征元素之一（例如我国华南泥盆系是对钨、锑和汞等元素成矿极为重要的层控矿床的控矿层位）。对广西南丹—罗富泥盆系剖面的样品进行系统分析表明，中泥盆统中砷的富集系数近于 30 (表 6-39)。而分布于该区的层控矿床则以 Sb、Pb、Zn 和雄黄、雌黄等矿化为主，产出的时代均为中、上泥盆统，显然与该区泥盆系元素含量的背景和组合特征一致。此外，对湖南湘中的寒武系碳质板岩的 120 个样品分析表明，岩石中砷的平均含量高达 94 ppm，形成高度富集。尤其在层控的锑、汞和金矿床内，砷常作为重要的伴生元素出现。

表 6-39　广西南丹—罗富地区泥盆系剖面的砷含量

(据赵振华，1981)

地层 \ 含量	含量范围 (ppm)	平均含量 (ppm)	富集系数
上统(10)*	0.1—13.3	5.0	2.9
中统(28)	0.4—12.6	22.0	12.9
下统(16)	6.3—28.4	13.5	7.9
平　均	0.1—12.6	17.2	10.1

* 样品数。

K. T. 威廉斯测定过生长在美国各种土壤上的不同植物，发现都含有砷，在玉米叶中砷的最高含量达到 10 ppm，在甜菜根中为 1.3 ppm，但大多数植物中砷都在 0.*n*ppm 含量范围内。

H. V. 华伦 (Warren) 指出：加拿大不列颠哥伦比亚矿区的土壤上生长的纵树，其茎和叶的灰分中含砷高达 7—10,000ppm，而在非矿区土壤上无论一年生或二年生的纵树茎和叶，其灰分中砷的含量都在 1 ppm 以下，因而砷的含量是一个有效的地球化学找矿的标志。

四、变质作用中砷的地球化学

在美国明尼苏达州东部的汤逊区域变质建造中，发现无论在板岩还是杂砂岩系列中，砷的含量变化都很大。H. 奥尼希认为：这与变质岩中的硫化物及碳含量的变化有关，可能还有其它的因素。他分析了板岩中的黄铁矿，砷的含量为 450ppm。千枚岩中砷的含量也有变化，只有片岩和片麻岩中砷的含量比较一致，而且都比板岩和杂砂岩低，5 个样品的平均值为 0.6 ppm，这可能是因变质作用加强而使砷进一步逸散，故明显地降低了变质岩中砷的含量。V. M. 戈尔德施密特亦指出：在具有较粗赤铁矿晶体的变质沉积铁矿中，砷好象被溶滤作用所淋失，这实际上是变质作用使沉积铁矿中的砷逸散的结果。E. Ф. 什纽科夫亦证实在乌克兰结晶地盾中分布的前寒武纪变质铁矿中不含砷。

第七节 锑

一、锑的地球化学特征

锑是元素周期表中第五周期第五族的元素，它的地球化学参数列于表 6-40 中。从地球化学观点来看，锑与砷、铋有着密切的关系，在元素的地球化学分类中，它们同属亲铜

表 6-40 锑的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米^3/克原子)	原子密度(克/厘米^3)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Sb	51	121.75	18.4	6.684	630.5	1380	$5s^2 5p^3$	1.8(+3) 2.1(+5)	0.2
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
3−,3+,4+,5+	1.45	1.40	2.45(−3) 0.62(+5)	8.639	$Sb^{5+} \rightarrow Sb^{3+}$, 0.75			−1.22(−3) 8.06(+5)	2.30(−3) 12.25(+5)

元素组，但也有一定的亲氧趋向。锑也是个两性元素，在自然界中常见的电价是 3 价，偶尔为 5 价。Sb^{3+} 经常形成各种硫化物、氧化物和含硫盐(如 Sb_2S_3、Sb_2O_3 和 $[SbS_3]^{3-}$ 等)。在硫化物的硫锑铜矿 Cu_3SbS_4 和锑硫砷铜矿中的锑被认为是 Sb^{5+}，它的晶格常数和空间群与黄铜矿型相同，锑属于四面体配位。在氧化物中含 Sb^{5+} 的矿物有锑赭石 Sb_2O_4 或 $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$ 和黄锑华 $H_2Sb_2O_5$。在矿物中无论是含 Sb^{3+} 还是 Sb^{5+} 离子，都同样具有较浅的色泽，它们在相应的地质条件下，具有同样的稳定性。

当锑呈四面体配位时的共价半径为 1.36 Å，呈八面体配位时为 1.41 Å。在辉锑矿中 Sb_2S_3 与 Bi_2S_3 能进行广泛的混合，在 $(Sb, Bi)_2S_3$ 晶格中 Sb 与 Bi 的比值可以 11:9—11:3，被称之为辉铋锑矿。

锑在自然界中的分布有以下几种形式：1) 自然锑和锑砷、锑银合金。2) 硫化物和氧

硫化物（如辉锑矿 Sb_2S_3，硫氧锑矿 Sb_2S_2O）。3）含硫盐，主要是由络阴离子 $[SbS_3]^{3-}$ 与 Ag、Cu、Pb、Fe 形成含硫盐矿物（如车轮矿 $CuPbSbS_3$ 等）。4）氧化物（如锑华 Sb_2O_3、方锑矿等）。5）锑酸盐（如羟锑铅矿 $Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$ 等）。

J. R. 厄桑对格陵兰斯卡尔葛德辉长岩体中造岩矿物中锑的含量进行测定，发现各种矿物之间锑的含量差别不大，范围多在 0.01—0.1 ppm 之间。他认为锑对不同的造岩矿物没有特殊的选择性，锑在岩石中是分散的。在橄榄石中锑的含量有随着其中镁含量的增加而上升的趋向，即锑在橄榄石中比在岩浆早期结晶的镁橄榄石中含量稍高些。副矿物中的钛铁矿是较有利于锑的载体矿物，它的锑含量比一般造岩矿物要高些，这可能是由于 Sb^{3+}（0.76 Å）与 Sb^{5+}（0.62 Å）的离子半径有利于替代 Fe^{2+}（0.74 Å）和 Fe^{3+}（0.64 Å）之故。这种替代作用亦可用以解释辉石和磁铁矿中可以有少量锑存在的理由。在斜长石中 Sb^{3+} 或 Sb^{5+} 象 Fe^{3+} 一样，在正常情况下可进入由 Al^{3+} 占据的八面体位置上。

锑在自然界中有两个稳定的同位素，其同位素的相对丰度为 Sb^{121}——57.25%，Sb^{123}——42.75%。还有一个放射性同位素 Sb^{125}，它的半衰期是 2.7 年。

锑的宇宙丰度，据卡梅伦（1967）用碳质球粒陨石（I 型）中的锑含量，估计出锑的宇宙丰度是 0.381（宇宙丰度的标准 $Si = 10^6$）。W. D. 艾哈曼（Ehmann）分析各陨石所得的锑含量是；普通球粒陨石中为 0.11，顽火辉石球粒陨石中为 0.27，碳质球粒陨石 I 型中为 0.40，II 型中为 0.22，III 型中为 0.15（$Si = 10^6$）。这些数值表明在碳质球粒陨石中，锑产生了比较明显的分异，而在普通球粒陨石的高铁群与低铁群之间就没有这种分异现象。据 H. 奥尼希的统计值，普通球粒陨石中锑的丰度为 0.1ppm，碳质球粒陨石为 0.12ppm，铁陨石为 0.28 ppm。

在 11 个八面体铁陨石中，锑的含量范围自 0.01—0.8 ppm，平均值为 0.29 ppm。3 个方陨铁中锑的平均值为 0.25ppm。上述 14 个铁陨石的平均值为 0.28ppm。

据奥尼希统计，锑在月球物质中的含量，为：阿波罗-11：玄武岩（A 型）中为 8ppb，玄武岩（B 型）中为 7ppb；角砾岩（C 型）中为 6ppb。

阿波罗-12：玄武岩中为 8ppb。

阿波罗-14：角砾岩中含量多变，月壤中为 3 ppb。

阿波罗-15：玄武岩中为 0.1ppb；角砾岩中含量多变，月壤中为 2ppb。

阿波罗-16：结晶岩中为 1ppb；角砾岩中含量多变；月壤中为 2ppb。

上述月球岩石及月壤中的锑含量比大陆玄武岩及球粒陨石低得多。

二、内生作用中锑的地球化学

锑在地壳中的丰度为 $5 \cdot 10^{-5}$%（A. П. 维诺格拉多夫，1962 值）和 $2 \cdot 10^{-5}$%（S. R. 泰勒，1964 值），这两个数值比较接近。由于锑含量比较低，它只略高于比色分析法检出的下限值，因此往往得不到有关锑在各种类型岩石中比较正确的数据，目前只能得到锑在地壳中分布的一般情况。据 П. 奥尼希的统计，基性岩中锑的丰度为 0.1—0.2 ppm，中性岩和花岗岩为 0.2 ppm，似略高于基性岩，他认为可取 0.2 ppm 作为火成岩中锑的丰度。

正如 K. 兰卡玛所指出，对锑在岩浆结晶作用中的行为虽知道不多，但知道锑是趋于富集在残余花岗岩浆中，锑矿床亦表现出与这类岩石有关。锑的这种行为与它的离子半

径和电负性的特征是一致的。因为属于铜型离子的锑其负电性较惰性气体型离子高，所以趋向集中在残余岩浆中。而锑的离子半径较小，它又有在岩浆分异作用早期富集的趋向。所以根据早期结晶的镁橄榄石中锑的含量较高的事实，又可推论早期岩石中的锑应当有富集的可能。对于锑在岩浆中分布的这种两重性，J. R. 厄桑指出象 Ni、V、Cr 等元素大部分在岩浆分异的早期已从岩浆中析出，但有时亦可集中在残余岩浆中。在斯卡尔葛德岩体中，镍大量参与到早期析出的橄榄石和辉石中，到岩浆中期阶段结晶的岩石中镍的含量已很低，而在晚期结晶形成的花斑岩中，镍含量又开始上升，而铬、钒和锑都表现出有类似的行为。

A. E. 云乌德（Ringwood）根据元素的电离势及其在岩浆中的行为，将离子分为三类。主要两类是创造网格的离子(即 Si^{4+}、Al^{3+} 等)和修饰网格的离子(即 Na^{1+} 和 Ca^{2+} 等)，第三类是介于前二者之间的离子(即 Fe^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+} 等)，它们既起着创造网格的作用，又起修饰作用，而 Sb^{3+} 就属于中间这一类，它在岩浆中的行为将取决于它是游离离子还是络合离子。

因为在斯卡尔葛德岩体这样一种基性岩浆中，挥发分的原始浓度可能相当低，开始时中间一类离子将作为游离离子存在，所以锑可以进入造岩矿物中替代 Mg^{2+}、Fe^{2+} 等中间离子。随着岩浆结晶作用的进行，残余岩浆中的挥发分可能增加，因而使中间离子有可能从修饰离子转变为创造网格离子，而被集中到残余岩浆中。

目前已知岩浆早期结晶的硫化物，如磁黄铁矿-镍黄铁矿的矿床中，就有含锑的矿物：锑钯矿 Pd_3Sb，与之共生的还有砷铂矿 $PtAs_2$。这种类型的硫化矿床与辉长岩质的深成岩，尤其是与紫苏辉长岩有关。此外在苏联的煌斑岩中曾发现过有侵染状的自然锑。在伟晶岩的脉石矿物中锑的含量亦与地壳丰度相近似，其中有时可见到单独的锑矿物（如砷锑矿、铌钽锑矿、锑铌矿和锑钠铝石)。

众所周知，锑常富集在与花岗岩有关的硫化矿床中。这类矿床中最主要的锑矿物是辉锑矿 Sb_2S_3，其次是黝铜矿 $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ 和车轮矿 $PbCuSbS_3$。锑也是多数热液方铅矿矿床中的常见成分。

R. R. 马舍尔（Marshall）系统研究了美国上密西西比流域铅锌矿区中方铅矿内所含的微量元素，证实方铅矿中普遍含锑，但不同矿区的方铅矿中锑的含量则有所变化，例如上密西西比矿区，方铅矿中锑的平均值为 300 ppm，在皮切矿区则只有 50 ppm。作者还发现在不同矿区的方铅矿中可形成从立方体到八面体的各种变种，而一般的表现是以立方体方铅矿中的锑含量较高，而八面体变种方铅矿的锑含量则较低。其它微量元素(如 Ag、Bi）的含量没有随方铅矿结晶习性的不同而改变的规律。影响上述锑的含量变化的因素中，温度可能是最重要的一个，在低温条件下方铅矿似乎是以立方体为主，其次是锑硫化物的溶解度，它相对地比 Cu、Pb、Zn 等硫化物的溶解度大得多，有利于锑集中到低温残余溶液中，使低温方铅矿可以有较高的锑含量。

近年来国内外大量的研究资料表明，锑的成矿作用与层控密切相关，是钨-锑-汞建造中的元素之一。我国的锑储量占世界首位，几乎绝大部分储量和全部工业矿床都属于层控类型(张宝贵等，1981)。这类矿床主要层控于碎屑岩-碳酸岩含矿建造中，在成矿温度上以中-低温为特点，包裹体测温在 100—300℃ 之间；成矿溶液盐度较高，在 $>$ 5—27% 之间，并含有与矿源层中类似的金属离子、阴离子和有机气体成分，层控锑、汞矿床在同位

素特征上，δS^{34} 分布离散性很大，即有大的正值，又有大的负值，说明它们沉积时具有海相硫酸盐和生物硫的特点，即硫主要来自矿源层。凡是锑矿床均属改造强烈的层控矿床，受构造控制明显，常呈角砾状和块状矿石，围岩蚀变以硅化最强，次为碳酸盐化，黄铁矿化、沥青化、石膏化，重晶石化和萤石化等，含矿地层表现出明显的重结晶。在有些矿区（如我国湘西沃溪钨-锑-金矿田中）锑强烈矿化，附近变质岩中锑的含量明显降低，显示出变质改造作用中锑从围岩向矿体部位迁移富集的证据。

Б. О. 马努恰梁茨（1970）综合并研究了许多汞锑及锑汞矿床，通过对气液包裹体化学成分、成矿温度和压力的测定，认为锑矿床的成矿温度是在 220—40℃ 之间。大多数有工业价值的辉锑矿的成矿温度是 200—80℃。结晶作用时成矿溶液的压力范围较宽，可自几百到 1500 个大气压。在一系列脉石矿物中的气液包裹体中含有丰富的碳酸，这说明成矿溶液起码也是弱酸性的溶液。

И. Н. 玛斯洛娃（Масслова, 1963）测定过锑汞矿床的石英中巨大的单个包裹体内液体的化学成分，发现阴离子中有重碳酸盐离子，她在包裹体破裂时立即测量溶液的 pH 值为 6.5，因为考虑到包裹体破裂时被溶解的碳酸析出时会碱化，所以可以认为在包裹体破裂前溶液的 pH 值应当比 6.5 更低。

关于热水溶液是以弱酸性为特征，这种认识已经被矿床围岩蚀变和矿脉脉石成分所证实。许多研究者都指出，在一系列情况下，当pH值低时会发生高岭土化、明矾石化和泥质化。Б. В. 麦尔利奇（Мерлич）曾观察到沿着明矾石结晶生长带有辰砂被析出。

上述辉锑矿与辰砂经常组合形成有经济价值的锑汞矿床，这种组合说明锑汞在热水溶液中迁移需要有比较接近的条件。但应当指出有些锑汞矿区或甚至个别的矿床中，出现了绝大多数锑汞矿化在空间上分离的现象，这着重表明锑汞硫化物的沉淀又需要有不同的物理化学条件。根据 В. С. 巴里茨基（Балицкий）的实验，硫化物硫的活度在与辉锑矿溶解度相符合的条件下，当温度高于 150℃ 时，辰砂就不稳定并可转变为金属汞。在这方面的实验特别表明，辉锑矿和辰砂在不同比例的情况下都可以同时产生结晶。但当温度高于 150℃ 时，就会转而产生辉锑矿与金属汞的共生组合，金属汞以皮壳状被夹在辉锑矿晶体中，或集中在辉锑矿的表面。由于辉锑矿结晶所需的 S^{2-} 离子的活度大大低于沉淀辰砂所需的活度，因此这可能就是热液矿床中锑与汞分离的原因。

在各种成分的溶液中，以锑的迁移能力最强，这就保证使锑能与汞一起集中到较晚期的低温热液中。当硫化物中硫的活度与辉锑矿的溶解度相符，介质温度又高于 150℃ 时，由于辰砂的不稳定性，因此这就使与辉锑矿同时沉淀的只能是金属汞。考虑到汞的挥发性高，这就解释了为什么辉锑矿与辰砂矿化作用常常在空间上相互分离，而辉锑矿矿体的周围又有易于挥发的汞晕存在。

三、表生作用中锑的地球化学

关于锑在岩石风化作用中的行为，仍有待于今后的研究，甚至土壤中锑的情况了解得也很少。А. П. 维诺格拉多夫指出，目前只有定性地测出土壤中所含的锑，他估计土壤中锑的含量约为 $10^{-5}\%$ 数量级。

由于在硫化矿床氧化带中，辉锑矿和其它含锑的复杂硫化物氧化时，得到的是溶解度

很低的锑华 Sb_2O_3、锑赭石 Sb_2O_4、黄锑华 $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$，它们在水中的溶解度，每公升水中还不到千分之几克。因此谈不上锑在氧化带中发生显著的迁移。锑硫酸盐的溶解度虽然稍微大一些，但很不稳定，要使这些硫酸盐免于水解，溶液必需具有相当大的酸度。

据 O. 伦士特朗 (Landström, 1965) 的测定，在瑞典河水中锑的含量为 0.05—0.08ppb，地下水中为 0.01—0.06ppb。在热泉水中锑的含量稍高一些(如新西兰的热泉中一般含锑为 0.03ppm，个别可高达 0.9 ppm)。至于海水中锑的含量，太平洋中为 0.16—1.2 ppb，大西洋中为 0.19—1.1ppb，印度洋中为 0.31—0.42ppb。故海水中锑的平均含量为 0.3ppb。

在页岩中锑的含量变化很大，有时它的含量比不上火成岩，但另一些样品却高达几个 ppm。据 A. П. 维诺格拉多夫的计算，锑在页岩中的丰度为 $1.4 \cdot 10^{-4}\%$，这就是说锑在页岩中的含量比在火成岩中高将近 10 倍。由于锑基本上不能进入石英、方解石、白云石中，因此砂岩、石灰岩中锑的含量应当很低，计算结果是碳酸盐岩石中含锑为 $2 \cdot 10^{-5}\%$，砂岩中更低，只有 $n \cdot 10^{-6}\%$。此外，H. 奥尼希还发现至少在某些铝土矿中锑的含量比较高(例如不列颠的古尼纳和海特两个铝土矿的样品中，锑的含量分别为 1.9 和 2.3 ppm)。而磷酸盐岩石中已证实锑的含量是不稳定的(如美国弗罗里达州的砾石磷酸盐中含锑为 1.3 ppm，而田纳西州的磷酸盐岩中含锑只有 0.2 ppm)。在深海粘土中显然比火成岩富含锑，其平均值为 1ppm，大约是砷的含量的 1/10。太平洋中的抱球虫软泥锑含量只有 0.2 ppm。

如上所述，在沉积作用中锑具有趋于在细碎屑岩中富集的倾向，这一特点在锑的矿源层中表现得非常明显(例如我国的锑矿矿源层主要与细碎屑岩有关)，赋矿地层具有多时代的特点，除志留系外，从前震旦系起均有存在，主要为泥盆系和寒武系。例如我国的世界上最大的湖南新化锡矿山锑矿田的上泥盆统佘田桥组粉砂岩中锑的含量可高达千分之几；湘西板溪群马底驿组与层控钨-锑-金矿化有关的紫红色板岩中锑的平均含量为 2—29 ppm，为地壳丰度的 10—>100 倍，为改造成矿作用提供了雄厚的物质基础。在国外，近年来的文献也报道了世界范围内普遍存在的钨-锑-汞建造。马契尔 (Maucher, 1965) 最早注意到了辉锑矿的层控特征。对欧洲阿尔卑斯地区的研究表明，许多辉锑矿层控矿床都为非常类似的火山-沉积岩层所控制，它们大多数属下部古生代地层，这些层位均以富含 Sb、Hg、W 和 (Mo) 为特征，这些元素可用来作为含矿建造的地球化学标志。

关于锑在海生动物中的锑含量，I. 诺达克 (Noddack, 1939) 所测定的数值，仍然是目前可供引用的数据，他在九种海生动物中都测出微量的锑，含量从 0.08—0.24 ppm。另一种资料是 P. O. 韦斯特 (Wester) 用中子活化法测定了 4 个牛心脏导向组织的新鲜样品，Sb 含量为 0.007—0.01 ppm。

已知锑是能在煤灰中聚积起来的元素之一(如美国弗吉尼亚州的煤灰中，锑含量的平均值为<40ppm，澳大利亚新南威尔斯的褐煤中，含锑<30ppm，煤灰中含锑<200ppm)。

第八节　汞

一、汞的地球化学特征

汞位于元素周期表第六周期第二族中，尽管汞与锌、镉在一起构成了第二族的次副

表 6-41　汞的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米^3/克原子)	原子密度(克/厘米^3)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Hg	80	200.59	14.8	13.5939	−38.87	356.58	$5d^{10}6s^2$	1.8	0.08
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
0、+，2+	1.503	1.49	1.10 (+2) 1.27 (+1)	10.43	$Hg^{1+}\rightarrow Hg$; 0.851			1.82 (+2) 0.79 (+1)	0.93 (+1) 2.10 (+2)

族，但汞的结晶化学性质与锌、镉有着显著的差别。汞的地球化学参数列于表 6-41 中。

在自然界中分布的汞有金属汞、1价汞和 2 价汞的化合物，它是个典型的亲铜元素，在亲铜元素中汞具有最大的电离势。汞的第一个电子的电离势为 10.43 电子伏特，第二个电子的电离势是 18.75 电子伏特，这就是说它比金的电离势 9.22 电子伏特与银的 7.57 电子伏特还要大，所以汞易于与各种金属按不同比例生成合金（例如金银矿——AgHg 中汞的含量占 31%，此外还有汞膏——Hg_2Cl_2、r 银汞矿——Ag_2Hg_3、汞金矿——AuHg、汞钯矿——PdHg 等）。

在自然界中的汞主要是形成红色的硫化物，而黑色的硫化物和液态的自然汞的数量则比较少。红色的硫化物——辰砂几乎是一种纯的 HgS，而黑色的硫化物——黑辰砂，则是化学式为（Hg，Zn，Fe）（S，Se）的固溶体，自然黑色硫化物按其成分的不同被给与不同的名称（如黑辰砂从HgS 至 $(HgS)_{80}(HgSe)_{20}$、硒汞矿从 $(HgS)_{80}(HgSe)_{20}$ 至 $(HgS)_{20}(HgSe)_{80}$、锌黑辰砂——(Hg，Zn)S)。已知还有许多其它的汞矿物，但产出的数量很少。

在许多矿物中还可发现汞替代其它元素作为次要组分形式存在，因为 Hg 的离子半径与 Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Bi、Pb、Ba、Sr 等元素都比较接近，所以使得汞有可能进入到这些元素所组成的矿物中。

A. A. 萨乌科夫(Сауков)认为：根据离子半径，Hg^{2+} 离子还可以类质同象替代 Ca^{2+}（1.06 Å）。虽然这种替代作用极其有限，他举出汞矿区的氟石中就含汞，含量可达 $7\cdot10^{-4}\%$。此外汞还可以与钡、钾产生类质同象(如在汞矿区的重晶石中，含 Hg 可达 $2\cdot10^{-3}\%$)。但一般认为由于 Hg-O 键具有共价键的特点，汞第二电离势为 18.75 电子伏特与 Ca 第二电离势 11.87电子伏特差别比较大，因此用 Hg 去替代 Ca 不太可能。S. R. 泰勒认为汞喜欢进入锌的硫化物中，而已知闪锌矿是唯一含 Hg 的硫化物。虽然黑辰砂 HgS 具有闪锌矿的构造，但在汞的主要硫化物辰砂的构造中，Hg 与 S 却是 6 次配位，这在硫化物中是唯一的例子，于是引起了一个问题，到底是 Hg 存在于 ZnS 矿物的晶格中，还是呈辰砂微晶含于闪锌矿中。由于辰砂易于还原为金属汞，因此是否还能以金属汞的微粒存在呢？这后一种形式的汞可能象金一样会有广泛的分布，但汞的前两种分布的可能性会更大些。

汞作为亲铜元素在自然界中形成的主要是硫化物——辰砂。而汞的复杂硫化物——汞黝铜矿 $(Cu,Hg)_{12}Sb_4S_{13}$ 和硫汞锑矿 $HgSb_4S_8$，由于不太稳定，在低温热液条件下极易

转变为简单硫化物，特别是辰砂，因此汞的复硫化物极为少见。

自然界中汞共有七个稳定的同位素，它们的相对丰度分别是 Hg^{196} 0.146%、Hg^{198} 10.02%、Hg^{199} 16.84%、Hg^{200} 23.13%、Hg^{201} 13.22%、Hg^{202} 29.80%、Hg^{204} 6.85%。一般认为：由于在地壳中汞的同位素成分几乎是不变的，但在实验室的低压条件下，已证明汞同位素可以通过分馏作用产生部分的分离。因此在空气中通过蒸发作用，轻的汞同位素能比较集中分布在含自然汞矿床的上空，或在能蒸发出汞蒸气的热泉上空。在不同的陆源物质中汞的同位素成分可以有轻微的变化。

汞的宇宙丰度据卡梅伦的计算为 0.75（宇宙丰度标准：$Si = 10^6$），在太阳光环中目前已可肯定其中缺乏汞。在陨石中汞的原子丰度据 W. D. 艾赫曼（Ehmann）的测定：普通球粒陨石中为 0.10，顽火辉石球粒陨石中为 0.6，其中高 Fe、S 和稀有元素中的 A 型为 1.3，低 Fe、S 和稀有元素中的 B 型为 0.47。碳质球粒陨石中 I 型为 29、II 型为 4.4、III 型为 2.8（丰度标准：$Si = 10^6$）。这些数值表明球粒陨石中汞含量变化是比较大的，特别是碳质球粒陨石中汞的最高含量已达到矿化的水平，这表明在陨石中汞有明显的分异现象。

在月球物质中据 G. W. 莱特（Reed，1972）的分析，阿波罗-11 的样品中汞的含量为 0.6—13 ppb，其中以多孔岩石的汞含量为最高（如多孔玄武岩为 13 ppb）。月岩中汞的含量一般都明显地低于玄武质无球粒陨石（18—9,000 ppb）或球粒陨石，而是非常接近某些大陆岩石的汞含量。

表 6-42　阿波罗-11样品中汞的含量表（ppm）

样　　品	总　含　量	> 450℃ 时的含量
月壤(10084-2)	5.3±0.1	0.06±0.01
月壤(10084-1)	0.95±0.04	0.22±0.02
微角砾岩(10061-22)	1.2±0.1	0.042±0.002
微辉长岩(10044-48)	0.60±0.03	0.028±0.003
多孔（Vuggy）玄武岩（10072-24）	5.5±0.1	1.1±0.1
气孔（Vesicle）玄武岩(10017-22)	13±2	0.09±0.01

表 6-42 的数值表明月壤中大部分汞在 450℃ 以下即已被析出，而 >450℃ 才析出的汞主要含在多孔玄武岩中，其中低温析出的是被吸附在矿物表面的汞，高温析出的才是捕获到矿物中的汞。

二、内生作用中汞的地球化学

已有资料表明汞在各种侵入岩和喷出岩中的丰度是比较低的。据 W. D. 艾赫曼用中子活化法测得的丰度是大陆拉斑玄武岩为 7ppb，大洋拉斑玄武岩为 13ppb、碱性玄武岩为 5ppb、酸性花斑岩为 26 ppb。这些丰度值显然比 A. A. 萨乌科夫计算的火成岩中汞的丰度为 64 ppb 低得多。W. D. 艾赫曼还发现那些可能代表地壳深处或上地幔的样品，即分布在深成金伯利岩和碱性玄武岩岩管中的捕虏体，它们都有较高的汞含量（如南部非洲金伯利岩管中的石榴石橄榄岩的捕虏体中含汞为 780 ppb，榴辉岩捕虏体中含汞 640 ppb）。在新南威尔斯，德利格特碱性玄武角砾岩岩管中的榴辉岩捕虏体中含汞为 1,480

ppb，二辉石麻粒岩捕虏体中含汞为1,230 ppb。根据这些数据，他认为整个地球汞的丰度，显然比过去只根据地表岩石计算出的丰度值要高得多。

对于花岗岩中汞的分布，C. B. 戈洛弗尼亚（Головня）研究了苏联叶尼塞地区的7个前寒武纪花岗岩类的杂岩体，总的看来汞的分布比较均匀，属于对数正常分布，含汞为2.2×10^{-6}—4×10^{-6}%，平均值为3.9×10^{-6}%。若与其它地区的花岗岩对比（例如俄罗斯地台的前寒武纪花岗岩类中，含汞为4.7×10^{-6}%，高加索花岗岩类中为2.3×10^{-6}%，阿尔泰山花岗岩类中为2.7×10^{-6}%，中塔吉克斯坦花岗岩类中为3×10^{-6}%），这表明花岗岩类岩石中汞的含量相当接近。

至于碱性岩中汞的含量比较高，H. X. 艾季尼扬（Айдиньян）对苏联科拉半岛的希宾碱性岩体的研究表明，无论是希宾岩体中的岩石还是矿物，汞的含量都高于它的地壳丰度值7.7×10^{-6}%，且多数样品高于地壳丰度1—2倍，个别样品甚至高出4—5倍，希宾岩体中汞的平均值为5.3×10^{-5}%。作者还分析了希宾岩体中约30种矿物，结果所有矿物中都含汞（如锰闪叶石中为2.2×10^{-3}%，钙层矽铈钛矿中为$9\cdot10^{-3}$%，榍石中为$1\cdot10^{-3}$%，闪锌矿中为1.6×10^{-3}%，土状星叶石中为2.2×10^{-3}%），他认为榍石和钙层矽铈钛矿中的汞与钙有类质同象关系。由于在闪锌矿中汞的原子半径与锌（1.87 Å）比较接近，因此替代作用也是可以进行的。

B. C. 格拉特基赫（Гладких）研究火山岩中汞的分布时，发现火山岩中的汞含量与它所处的地质构造带有关。

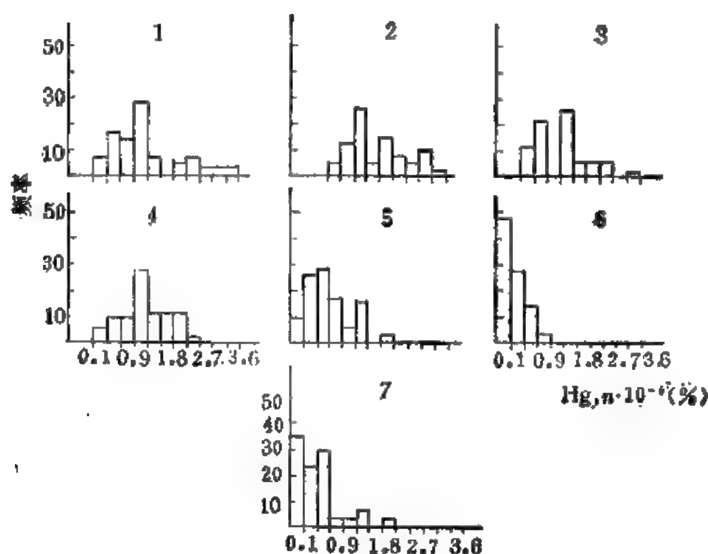


图6-16 在碱性橄榄玄武岩组合的火山岩中汞的分布直方图

1——科拉半岛；2——普里皮亚特地堑；3——沃利奥瓦赫带；4——马伊麦奇-科图伊雷；5——乌拉尔西麓；6——普里巴伊卡勒耶；7——库兹涅茨、阿拉套

对比图6-16中的汞含量可清楚地看到，由于属于俄罗斯和西伯利亚地台的1—5个地区的火山岩组合中，以含汞为0.6—1.5×10^{-6}%的样品最多。在属于准地台活动带的6—7个地区则以含量少于0.6×10^{-6}%的样品为最多。而乌拉尔西麓则位于两者之间。因此碱性橄榄玄武岩组合的火山岩中，汞的含量差别实质上与该火山岩所处的地质构造

带的特点有关。以位于地台区的火山岩中汞的含量高，位于活动带的含量低，两者含量差可达 2—5 倍。

在硷性橄榄玄武岩岩浆分异过程中，从系列的基性向酸性组分过渡，汞的含量有增加的趋向(例如科拉半岛的玄武岩-粗面岩系列，汞的含量从橄榄玄武岩的 $0.6\times10^{-6}\%$ 增加到响岩和粗面岩的 $3.4\times10^{-6}\%$，即增加了大约 5 倍)。而位于活动带的火山岩系列中，从基性向酸性过渡汞的含量不增加甚至下降(如普里巴伊卡勒耶地区的玄武岩-粗面安山岩系列中，从玄武岩的 $0.3\times10^{-6}\%$ 下降到粗面安山岩的 $0.1\times10^{-6}\%$)。

应当指出自从 J. N. 麦克纳尔 (M. Neal, 1972) 发现岩石及矿物样品会从空气中吸附汞，从而影响分析结果的正确性以后，人们已经注意到过去文献所有关于汞含量的数值普遍有偏高的现象。为此 Ю. И. 斯达赫耶夫 (Стахеев) 等重新检查分析了不同地区岩浆岩中的汞含量，他们发现大部分样品中汞的含量都不超过 $11.7\times10^{-7}\%$，只有东非断裂带的粗面凝灰岩中含汞为 $35\times10^{-7}\%$ 是个例外，甚至汞含量最高的硷性岩中汞的平均含量也只有 $4.64\times10^{-6}\%$。因为他检查希宾硷性岩所得汞的含量为 $15\times10^{-7}\%$，与H. X. 艾季尼扬分析的 $530\cdot10^{-7}\%$ 比较显然低了许多。所以汞的地壳丰度值 A. A. 萨乌科夫(1942)定为 $7.7\times10^{-6}\%$，1972 年已修改为 4.5×10^{-6}。这表明文献中汞的含量数值会有比较大的改变，不管是火成岩还是沉积岩都一样。

汞的成矿作用是比较复杂的。因为世界上由各种构造成矿带构成的成矿省中，实际上都有汞矿床，所以它的成因类型多，构造形态也很复杂。其中主要的成因类型有以下三种：1) 热液矿床；2) 次火山成因矿床；3) 沉积-改造层控矿床。

1) 热液矿床是汞与含石英的多硫化物矿化组合的脉状矿床，其特点是具有明显的垂直分带性，辰砂一般位于矿体的上部，黝铜矿也起一定的含汞作用。

2)次火山成因矿床，由含辰砂和黑辰砂的蘑菇状及脉状矿体组成，共生矿物有蛋白石、蒙脱石和明矾石，矿体产于火山活动频繁地区的近地表部位。

3) 沉积-改造层控汞矿床在我国绝大部分产在碳酸岩中，成矿作用与含矿岩层中汞的原始富集和后期改造富化有关(例如著名的万山汞矿的含矿地层中，汞含量高于地壳丰度的几倍到几百倍)。因这类矿床成矿温度仅 100—200℃，故以往都列为远程超低温矿床。与层控锑矿相比，层控的汞矿床由于 Hg 的活动性较大，在相对低温条件下也具有较强的活动能力，因此其改造程度相对较低，沉积特征更为突出，表现在 δS^{34} 值比较大。矿体产状与地层一致，并保留有沉积韵律，矿床中 Sr/Ba、Th/U 比值较小，包裹体中化学成分和有机质种类与矿源层相当，硫同位素表现出沉积硫的特点以及方铅矿模式年龄与沉积地层年代一致等证据都表明了这类矿床的原始沉积特征。但是，原始沉积的汞只有当矿源层经过一系列物理-化学条件的改造才能形成有价值的矿床，因此沉积-改造是其成矿的最重要机制。

应当指出目前对汞的物质来源问题还是有争论的 (例如 B. T. 苏尔恰 (Сурча) 将热液汞锑矿床区分为以下三类：1) 岩浆-热液矿床；2) 变质-热液矿床；3) 再生热液(渗流热液) 矿床)。这说明汞存在多种来源。虽然根据部分氢同位素的资料，可以认为大多数成矿热液具有渗流水的成因性质，但无疑岩浆来源的含汞热液是不能忽视的。

关于热液汞矿床形成的物理化学条件，过去一般认为辰砂及其伴生矿物是从硷性热液中沉淀出来的，这个假设的依据是一些实验结果和美国索尔佛斑克矿床、汽艇矿泉等

实例，认为汞是呈可溶性络盐 Na_2HgS_2 状态存在于硷性溶液中，这种络盐是由络阴离子 $[HgS_2]^{2-}$ 组成的。由于汞硫化物的溶解度是随着 Na_2S 的浓度增加而增加，因此硫离子浓度的下降就是引起硫化物沉淀的原因；热液与围岩反应而引起溶液酸化，热液与地表水混合使硫化物的硫氧化等，就成为汞矿床形成的外部条件。但硫同位素的研究结果表明，因为大多数汞矿床中的硫都是来自地下水，溶液以中偏酸性为主，所以目前认为 Hg 以 Na_2HgS_2 形式搬运的可能性已很少。

近年来通过对汞锑矿床矿物包裹体化学成分的研究，获得了某些新的见解，认为碳酸的未分解分子，在热液中起着很重大的作用。F. O. 马努恰梁茨从 50 个汞锑矿床的气液包裹体的研究中，证实汞矿床沉积作用发生在不超过 250℃ 的温度条件下，主要在 200—75℃ 之间。成矿溶液多含有相当数量的碳酸，结晶时的压力是几百个大气压（1500 大气压以下）。对硫化物形成的热力学条件的研究结果表明，在 Hg-S-H_2O 系统中，酸性溶液有利于汞硫化物的形成。而硷性溶液中尽管硫化物中硫的浓度高，但在热液作用的温度（100—200℃）范围内，辰砂是不稳定的，因它要还原成自然汞。

F. W. 迪克逊（Dickson）的实验也指出：温度能对辰砂与自然汞之间的平衡产生影响。他研究辰砂在含有 0.66—3.8% Na_2S 的硷性溶液中的溶解度时，汞的硫化物在 250℃ 的条件下会分解为少量皮壳状的自然汞。

此外在汞矿床围岩中的蚀变作用有高岭土化、泥质化、明矾石化。正如实验所证实这些蚀变可以在酸性溶液与围岩相互作用时形成。应当认为在含 H_2S 的弱酸性和酸性溶液中，不会有足够高的 HgS_2^{2-} 离子浓度，这时能使汞进行迁移的是另一种络合物：$Hg(HS)_2(H_2O)_2^0$、$Hg(HS)_3H_2O^{1-}$ 和 $Hg(HS)_4^{2-}$ 等氢硫化汞的络合物。

汞的卤化物也是一种有利的迁移形式，实验证实（Ca、Hg)F_2 可存在于热水溶液中，当（Ca、Hg)F_2 分解时，即可形成辰砂与氟石的共生。

汞以气态形式迁移的可能性被认为特别重要。因为汞有很高的蒸气压，而且已证实汞可在汞矿床上空形成汞的气圈，在一些火山地区的喷气及热水中都发现有丰富的气态汞。奥谢洛娃在堪察加的矿泉中记录到气态汞的最高含量为 7.5×10^{-5} 克/立方米，这个含量比大气圈中的汞高 3 个数量级。在汞矿床中的观察已证实汞可以气态形式迁移（如汞矿床中发育有延伸很宽的汞的原生分散晕，其范围比一般只能以溶液形式迁移的亲铜元素的分散晕大得多）。在某些矿床中还广泛分布有自然汞，其沉积作用除以溶液迁移外，也包含有气态迁移的部分（例如具有汞矿化的盐丘构造和年青火山区及活化带的热液汞矿床，都受深大断裂的控制，这是深部的汞（可能来自地幔）呈气态迁移的结果）。这样我们就易于理解奥谢洛娃所指出的辰砂与石油的共生关系，而这种现象正好出现在深大断裂带上。

三、表生作用中汞的地球化学

因为汞的主要矿物——辰砂，在表生带是属于最稳定的矿物，但它还是可以发生缓慢的变化，所以几乎在每个汞矿床中都可以遇见辰砂变化的痕迹，有时出现辰砂被淋滤后留下的空隙，有时见到次生的汞矿物——角银矿（甘汞），或见到再沉积粉末状的辰砂。至于在地下水中汞的分布，由于汞化合物的溶解度很低，而周围介质中许多物质对汞都有很高

的吸附能力，因此地下水中汞的含量一般都很低，即使在矿床周围可以有较高的含量，但这种汞的水分散晕能延伸的范围也很小。正是由于这些原因使汞不能大量进入河流及海洋中。据 H. X. 艾季尼扬的计算，河水中汞的含量为 $2\cdot10^{-6}$ 克/升，在海水中与河水中的含量也基本一致（如大西洋中为 8.0×10^{-7} 克/升，印度洋中为 1.4×10^{-6} 克/升）。在大西洋一个 500 米深的剖面中发现表层水含汞 9×10^{-7} 克/升，30 米深处下降为 5×10^{-7} 克/升，向更深处又渐渐上升到 1×10^{-6} 克/升。汞在水中的这种分布现象可能与水中悬浮物的含量有关。

在现代沉积物中汞的含量为 6×10^{-6}—2×10^{-4}%，其中以黑海沉积物的含量为最高，达到 5×10^{-5}%，这种异常现象可能与黑海沿岸有汞的矿化点有关。众所周知，在汞矿床周围几百米甚至几公里范围内的岩石中，都含有热液来源的汞，它经风化作用后可富集在再沉积的产物中，而黑海又具有内陆封闭的特点，不会象其它海洋那样为其它沉积物所稀释。应当指出现代沉积物中以锰结核中的汞含量为最高（2×10^{-4}%），而在结核周围的有孔虫类的砂中只含 6×10^{-6}% 的汞，这表明锰结核中的 MnO_2 具有很高的吸附汞的能力。A. A. 萨乌科夫又指出：锰矿石中汞的含量也很高，其平均值达到 1.6×10^{-4}%，这说明它与结核中富含汞的原因是一致的。

此外火山喷发物质对现代沉积物中汞的含量似乎没有什么影响，例如印度洋中含多量火山物质的两个沉积物样品，汞的含量为 1—2×10^{-5}%。大西洋一些粘结有水下喷发熔岩物质的有孔虫软泥中，汞的含量为 1.7×10^{-5}%，这表明它们与一般沉积物中汞的含量是相近的。

在沉积岩中汞的分布，许多研究者都认为：粘土页岩是比较富含汞的（如涂里干测定的数值是：页岩中为 400 ppb，砂岩中为 30 ppb，碳酸岩中为 40 ppb）。但 A. 奥谢罗娃（Озерова）则认为：沉积岩中的汞并没有向任一种岩石中富集的现象，她测出的数值是，砂岩及粉砂岩中为 3.9×10^{-6}%，粘土岩中为 3.5×10^{-6}%，碳酸盐岩中为 3.1×10^{-6}%。

但风化作用时，及风化产物在水盆地中的再沉积作用会引起汞的某种富集（例如石灰岩中汞的含量只有 $3\cdot10^{-6}$%，而在红土风化壳中汞的含量会增加到 $n\times10^{-5}$—2×10^{-4}%）。在水盆地中风化再沉积的产物（如氧化铁、氧化锰、铝土矿都具有较高的汞含量，可达到 $n\times10^{-5}$—$n\times10^{-4}$%）。在我国南方的红土型风化壳中有稳定的残余辰砂砂矿和次生锑矿物结核存在，在印度等地的不整合面铁质铝土岩层中，一定程度上富含汞。另外根据现代海洋成矿作用的研究（如红海洼地中的热液流），一部分汞矿床可能为海底火山喷气-沉积成因。在碳质-泥质页岩层和沥青质白云岩中，汞及砷和其它组分往往偏高，有可能在后期改造作用中被汲取成矿。所有这些都表明在表生作用中，汞在地层中形成初步富集而成为矿源层的可能性。但在表生条件下也有贫汞的例子（如土利斯克的铁矿石和铝土矿，曼格什拉克的锰矿石）。它们贫于汞的原因，可能是风化的母岩中汞的含量特别低，以及未产生相应的吸附作用所致。

植物和动物都能吸收汞，据 A. 斯托克（Stock）的资料，在不同种类的鱼中，汞的含量可自 28—180 ppb。在与生物有成因关系的煤和石油中均含有汞，其含量是 1—30 ppb。由于过量的汞对人体和生物有明显的毒性，因此在环境保护工作中它是一个很受重视的污染元素。

第七章 铂族元素

铂族元素是元素周期表第 VIII 副族的二个三元素组。钌、铑、钯位于第五周期，锇、铱、铂位于第六周期。根据比重，钌、铑、钯为轻铂系元素(比重为 12 左右)，锇、铱、铂为重铂系元素(比重为 22)。铂族元素同金、银统称为贵金属。化学上的惰性、难熔和高度催化活性是铂族元素的特征。其天然同位素及相对百分含量如表 7-1。

表 7-1 铂族元素的同位素

(据杨敏之，1973)

铂 ($P=78$)			铱 ($P=77$)			锇 ($P=76$)			钌 ($P=44$)			铑 ($P=45$)			钯 ($P=46$)		
M	N	%	M	N	%	M	N	%	M	N	%	M	N	%	M	N	%
190	112	0.012	191	114	38.5	184	108	0.018	96	52	5.68	103	58	100.0	102	56	0.8
192	114	0.78	193	116	61.5	186	110	1.59	98	54	2.22				104	58	9.3
194	116	32.8				187	111	1.64	99	55	12.81				105	59	22.6
195	117	33.7				188	112	13.3	100	56	12.70				106	60	27.1
196	118	24.4				189	113	16.1	101	57	16.98				108	62	26.7
198	120	7.23				190	114	26.4	102	58	31.34				110	64	13.5
193	115	0.001				192	116	41.0	104	60	18.27						

注：M——质量数；P——质子数；N——中子数。

由于铂族元素电子层排布属内层充填，属于过渡元素电子构型，因此，具变价性质。形成变价离子的能力与铁族相似，自左向右形成高价离子的能力依次降低。

它们的化学活泼性从 Os—Ru—Rh—Ir—Pt—Pd 有依次增加的趋势。

一、铂族元素的地球化学特征

铂族元素主要的地球化学参数列于表 7-2。

铂族元素具有亲铁亲硫的双重性。在还原的环境中，特别当铁在 Fe^0 的条件下，呈现亲铁性。因陨石中 Fe^0 普遍存在，故铂族元素在陨石的镍、铁金属相中有较高的含量(表7-3)。由于在铁呈 2 价、3 价态出现的条件下，铂族元素呈亲硫性。一般来说，地壳中铁通常呈2价、3 价态出现，因此，铂族元素在自然界的成矿作用过程中，往往表现出更强的亲硫性。

由于第八副族的 9 个元素，原子半径比较相近，它们和第 I 副族的原子半径也相差不大 (Ni = 1.15 Å，Au = 1.34 Å)，加以电负性接近，因此，铂族元素之间、铂族元素与铁族元素之间(Fe、Co、Ni)以及铂族元素与第 I 副族元素之间能形成金属互化物。

由于铂族元素的原子序数较高(电荷多、电子层结构复杂)，离子半径不大，一般不易失去电子，因此常呈自然元素状态存在。另一方面，铂族元素具有较强的极化能力。因亲硫阴离子的离子半径比同一族中的氧离子大得多，易被极化，故在硫化铜镍矿床中铂族元素能与亲硫元素，形成种类繁多的 S、Te、As、Sb、Bi 的化合物。

表 7-2 铂族元素的地球化学参数表

参数 \ 元素	钌 (Ru)	铑 (Rh)	钯 (Pd)	锇 (Os)	铱 (Ir)	铂 (Pt)
原子序数	44	45	46	76	77	78
原子量	101.07	102.9055	106.4	190.2	192.22	195.09
原子体积（厘米^3/克原子）	8.3	8.3	8.9	8.43	8.54	9.10
原子密度（克/厘米^3）	12.30	12.4	11.40	22.48	22.421	21.45
熔点(℃)	2250	1966	1552	3000±10	2443	1769
沸点(℃)	3900	3727±100	2927	～5000	4527±100	3827±100
电子构型	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$	$5d^66S^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$
原子半径 [Å (12 配位)]	1.325	1.345	1.376	1.338	1.357	1.388
共价半径 (Å)	1.25	1.25	1.28	1.26	1.27	1.30
离子半径 [Å (6 配位)]	0.69(+3) 0.67(+4)	0.68(+3)	0.80(+2) 0.65(+4)	0.88(+4) 0.69(+6)	0.68(+4)	0.80(+2) 0.65(+4)
地球化学电价	0, 2+, 3+ (4+), (6+)	0, 2+, 3+, 4+, (6+)	0, 2+, (3+) 4+	0, 2+, 3+, (6+), 4+	0, 2+, 3+, 4+, (6+)	0,2+,(3+,) 4+, (6+)
电负性	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.2
电离势(电子伏特)	7.364	7.46	8.33	8.5	9	9.0
离子电位	4.35(+3) 5.97(+4)	4.41(+3)	2.5(+2) 6.15(+4)	4.55(+4) 8.70(+6)	5.88(+4)	2.5(+2) 6.15(+4)
还原电位（伏特）	$Ru^{3+} \rightarrow Ru^{2+}$ −0.11	$Rh^{4+} \rightarrow Rh^{3+}$ 1.43	$Pd^{2+} \rightarrow Pd$ 0.83	$O_sO_4 + 8H^{1+} \rightarrow O_s$ 0.85	$IrCl_6^{3-} \rightarrow Ir + 6Cl^-$ 0.77	$Pt^{2+} \rightarrow Pt$ ～1.2
EK 值	9.10(+4)			8.90(+4)	8.93(+4)	
地壳丰度* (ppm)	0.005	0.001	0.014	0.05	0.001	0.005

* 据维诺格拉多夫，1949、1962。

在自然界中，铂族元素除了呈自然元素、金属互化物和各种化合物的独立铂族矿物之外，还呈类质同象(或固溶体)的形式进入其它矿物的晶格或以离子吸附状态出现。

据目前所知，国内外已发现的铂族矿物(包括其中的变种)已达 120 余种。归纳起来可分四大类：1) 自然金属：自然钯、自然铂、自然铱和自然锇等；2) 金属互化物：钯铂矿、锇铱矿、钌锇铱矿，此外，铂族元素还经常与 Fe、Ni、Cu、Au、Ag、Pb、Sn 等金属，以金属键结合成金属互化物(如铁铂合金、镍铂矿、钯金矿-钯银金矿、铂铜金矿、铅钯矿、锡铂矿等)；3)半金属互化物：Pt、Pd 和 Ir、Os 等与 Bi、Te、Se、Sb 形成金属键或具有相当金属键成分的共价键(如 FeS_2 型化合物)。4) 硫化物及硫砷化物。铂族元素常以高价离子形式 (Os^{4+}、Ru^{4+}、Ir^{4+}) 与硫、砷形成具有离子键的矿物。由于铂族元素具有强

的亲硫性，因此能形成种类繁多的铂族元素的硫、砷及硫砷化物。铂族元素的主要工业矿物有：铁铂合金、铱铂矿、钯铂矿、铱锇矿、砷铂矿及硫铂矿等。

在超基性岩的造岩矿物和矿石矿物里，铂、钯的主要存在形式是独立的单矿物。一般地说，呈独立矿物存在的铂、钯占岩石铂族元素总量的 60% 以上(王秀璋, 1976)。据 Л. В. 拉辛等报道，含铂橄榄岩中铂族单矿物荷带的量约占岩石含铂族元素总量的 2/3—1/2 左右，而在蚀变橄榄岩中，铂族单矿物的含量一般小于铂族金属总量的 1/2。在含铂铜镍硫化矿床中，90% 以上的铂、钯都集中在铂族元素的独立矿物中。

以类质同象形式存在的铂族元素，主要存在于各种硫化物矿物中，其比率：钯在 0—33.3%、铂在 0—21.05%；氧化物和硅酸盐矿物对铂族元素的类质同象容量是比较小的，其比率：钯一般在 0—10.5%、铂在 0—20%。它们可以替代 Co^{2+}、Fe^{2+} 进入铬尖晶石和橄榄石的晶格，也可以进入磁铁矿、铁云母和金云母内占据晶格中 Fe^{3+} 的位置（O. E. 尤什科-扎哈罗娃，1970）。另据磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿的酸溶试验，锇、钌、与铁、镍、铜浸出率成正比关系。这表明锇、钌可能呈类质同象的形式替代铁、钴、镍进入上述硫化物矿物的晶格。

不少文献报道：在高温条件下，钯能与铁、镍的硫化物成为固溶体。L. J. 卡布斯（1972）也提出：因铂族元素在这些矿物中呈固溶体或“胶状固溶体”的状态存在。$PtAs_2$、$PtSb_2$ 有黄铁矿型的结晶构造，而且晶胞参数近似，$PtAs_2 a_0 = 5.957$ Å，黄铁矿 $a_0 = 5.404$ Å，故它们之间可能形成固溶体。化学分析也发现，虽然在这些金属硫化物中找不到铂族元素的独立矿物，却有铂族元素的高含量。

蚀变橄榄岩中的纤维蛇纹石铂族金属的总量，与这些岩石的蛇纹石化和风化作用的强度有正消长关系。而风化作用和蛇纹石化并不能促使铂族金属离子进入 α-纤维蛇纹石的晶格，这里主要以离子吸附的形式聚集铂族元素。在超基性岩发生蛇纹石化时，使橄榄石、铬尖晶石和铂族元素矿物遭受强烈的化学变质作用，从而破坏了矿物的晶格，使铂族元素从晶格中释放出来变为自由离子。这些自由的铂族金属离子，被 α-纤维蛇纹石所吸附。随着蛇纹石化作用的增强，有较多的铂族元素离子释放出来并同时被吸附。造成蛇纹石化强度和 α-纤维蛇纹石铂族元素含量之间如上的关系。

铂族元素的宇宙丰度是：（标准：$Si = 10^6$）

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
0.9—1.5	0.2	0.6—0.7	0.6—1.0	0.8	1.3—1.6

铁陨石中铂族元素的含量，明显高于球粒陨石(表 7-3)。

总的看来，各类球粒陨石中铂的含量同 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值成正消长关系。Pt 与 Au 亦成正相关关系。球粒陨石中的不同矿物相中铂族元素和金的含量也有差异。在铁-镍相中铂族元素和金的含量由 $L_3^* < L_4 < L_5 < L_6$ 的顺序增高（其中 Pd 例外）；而在硅酸盐相中 Pd、Os、Ir、Pt 和 Au 的含量，却按上述次序减少（$L_3 > L_4 > L_5 > L_6$）。

铁陨石中铂族金属的含量有很宽广的变化范围（Ю. А. 西里瓦诺维奇，1973；А. А. 亚夫涅尔，1970)，它们的含量变化（ppm）为：

Pt	Pd	Ir	Os	Ru
2.5—14.1	2—41.0	0.02—6.7	0.03—8.6	1.6—19.8

* 为球粒陨石的分类（W. R. 范施穆斯等，1967）。

表 7-3 铁陨石和球粒陨石中铂族元素的平均含量（ppm）

（据杨敏之，1973）

元素	陨　石	分析数量	含量范围	平均值	可能误差
Pt	球粒陨石	24	0.20—5.6	1.20	0.11
	铁陨石	38	0.50—30.0	7.00	1.30
Pd	球粒陨石	12	0.50—3.9	(0.95)	0.60
	铁陨石	15	1.20—7.7	3.6	1.00
Os	球粒陨石	16	0.58—1.24	(0.90)	0.09
	铁陨石	17	0.60—17.00	2.10	0.50
Ir	球粒陨石	45	0.08—0.60	0.40	0.03
	铁陨石	39	0.01—10.30	2.50	0.60
Rh	球粒陨石	20	0.1—0.70	(0.15)	0.07
	铁陨石	7	2.10—4.10	(2.54)	0.60
Ru	球粒陨石	15	0.70—1.30	(0.95)	0.09
	铁陨石	40	0.60—15.30	3.4	0.30

这是由于贵金属强烈的分异作用造成的。在强氧化的铁陨石中 Pd 的含量最高，为 41.02 ppm，而易氧化的铂族元素含量低，其中 Os 为 0.12 ppm，Ru 为 1.62 ppm，Ir 为 0.053 ppm（Os、Ru 在强氧化介质中具高度挥发性）。富镍的铁陨石中 Os 和 Ir 最高，含量分别是 8.62 ppm 和 5.62 ppm，Pd 甚至高达 140 ppm。

铁陨石中铂族元素之间的分布存在着固有的相关关系。Ir-Os、Pt-Ru 呈显著正相关，在它们的关系图上，坐标点几乎沿 45° 倾斜的直线分布（图 7-1）（即 Ru:Os、Pt:Ru 等于 1:1）。Ru-Ir 虽呈正相关，但相关系数低于前者。由于相关图上的坐标点也不是沿 45。倾斜的直线分布。因此，随着它们的含量增加，Ru:Ir 比值可以从 20:1 变到 5:1。

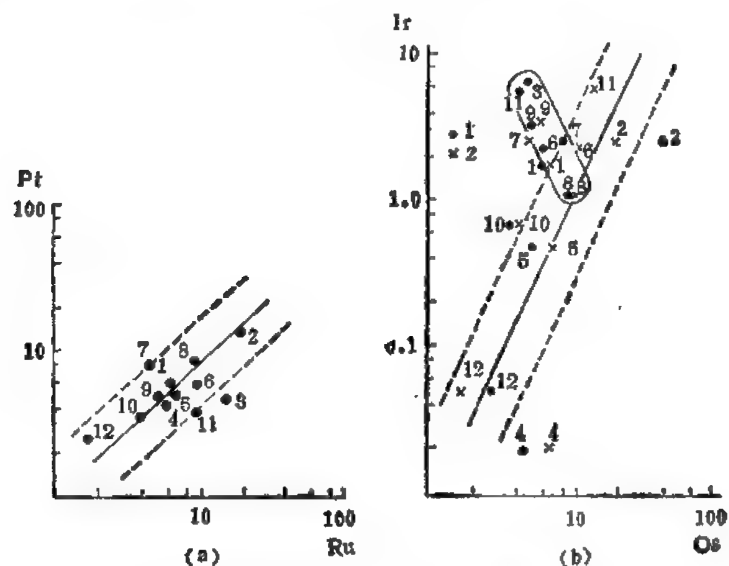


图 7-1 铁陨石中 Ir-Os、Pt-Ru 的相关关系

（据 Ю. A. 西里瓦诺维奇，X. 拉赫莫夫，1979）

Os-Ru、Pd-Au 呈正相关（图 7-2 a），Ir-Pt 呈负相关。此外 Au-Pt、Au-Ir、Au-Os、Au-Ru 均呈负相关(图 7-2 b)。而 Au-Pd、Au-Ni、Pd-Ni 均呈正相关，因此，在富镍的铁陨石中 Au、Pd 有较高的含量。

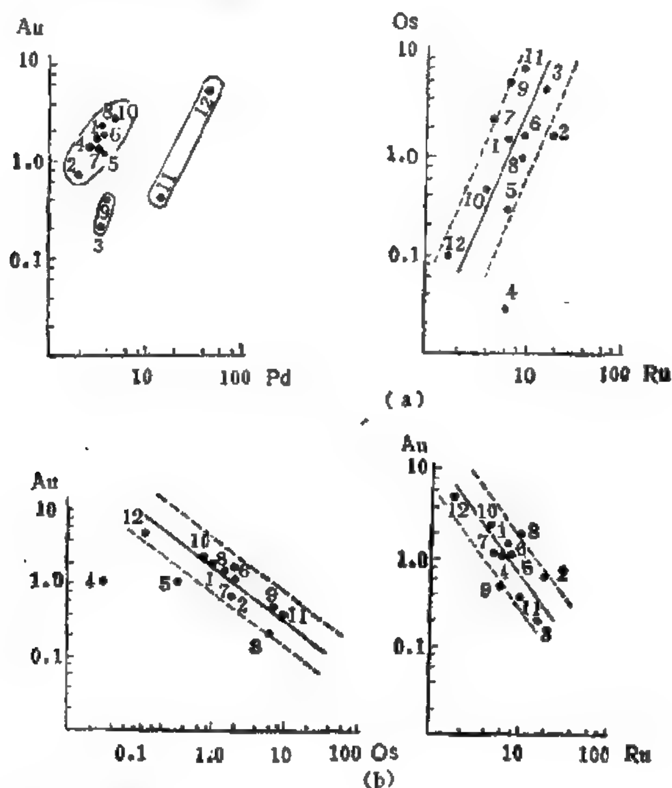


图 7-2　铁陨石中 Os-Ru、Pd-Au、Au-Os、Au-Ru 的相关关系

表 7-4　铂族元素在地球各层圈中的丰度（ppm）

（据黎彤，1976）

元素 \ 层圈	地　壳	上地幔	下地幔	地　核	地　球
钌 (Ru)	0.001	0.1	0.1	16	5
铑 (Rh)	0.001	0.02	0.02	3	1
钯 (Pd)	0.01	0.09	0.12	5.5	1.8
锇 (Os)	0.001	0.05	0.05	8	2.6
铱 (Ir)	0.001	0.05	0.05	2.6	0.8
铂 (Pt)	0.05	0.2	0.2	13	4.2

表 7-4 看出，由地壳到地核，因为铂族元素的含量顺序增高，和铁、镍一样强烈地聚集在地核中(如钌在地核中的丰度比地壳高近 16000 倍，在地幔物质分异过程中，铂族元素富集在难熔的残余体中)，所以由地幔分异出来的地壳（Si、Al 质成分)中铂族元素的丰度最低。从金伯利岩筒中超基性岩和榴辉岩包体的分析资料可以看出，铂族元素在地幔中的分布是不均匀的[例如苏联达耳得纳-阿拉基特地区的三个包体中平均值为 0.215 ppm，而下奥廖涅克地区的五个包体中平均值为 0.058 ppm，两者相差 3.7 倍（O. E. 尤什科，1973)]。

二、内生作用中铂族元素的地球化学

（一）岩浆作用中铂族元素的地球化学

1)铂族元素在各类岩浆岩中的分布：各类岩浆岩中铂族元素的丰度由超基性岩向酸性岩顺序降低（ppm）：*

	超基性岩	基性岩	2份酸性岩加1份基性岩	酸性岩(花岗闪长岩)
Pd	0.18	0.02	0.012	0.008
Pt	0.151	0.06	—	0.002

由于铂族元素明显地富集在基性、超基性岩中（超基性岩中 Pd、Pt 的含量，分别是酸性岩的 20 和 70 倍），因此，铂族元素矿床主要与基性、超基性岩有关。超基性岩中铂族元素的含量类似于金伯利岩（化学成分近似地幔岩）（表 7-5）；Pt/Pd 比值（1—1.5）也近似于石陨石中 Pt/Pd（1—2）比值，这些资料反映了含铂超基性岩和地幔岩的亲缘关系。

基性、超基性岩中铂族金属的含量与造岩元素的含量有密切的内在联系。一般地说，由纯橄榄岩—橄榄岩—橄辉岩—辉长岩，铂族元素的含量顺序降低。这一降低序列同岩石化学成分 $SiO_2/MgO+(FeO)+SiO_2$ 比值的增加相对应。通过数十个岩体的统计，与铂族元素矿化有关的岩体，M/F 比值大多小于 6，主要集中在 2—5 这一区间里。除少数含铂岩体外，大都 K_2O、Na_2O 含量很低，不属碱性系列。此外，含铂岩体 TiO_2 的含量均很低（例如与 Cu、Ni-Pt 族元素矿化有关的铁质超基性岩中，TiO_2 一般不超过 1%）。

岩石化学成分不同的含铂岩体，其铂族元素的配分也有差异。纯橄榄岩型的铂族矿化主要是 Os、Ru、Ir、Pt，而 Pd 的含量一般都很低；橄榄岩型的铂族元素矿化主要是 Pt、Pd，而 Os、Ru、Ir 的矿化大大减弱；而在辉石岩和辉长岩中铂族元素矿化主要是 Pd。在各类含铂的铜矿化岩体中，$SiO_2/MgO+(FeO)+SiO_2$ 平均值与 $Pt/Pt+Pd$ 比值成反消长关系。通过 18 个岩体的计算，回归方程为 $y=1.0815-0.9881x$，相关系数为 -0.813**。

不同成因类型的岩体，铂矿化类型不同、矿化强度和矿化元素也不同[例如，阿尔卑斯型岩体多与含铂铬铁矿有关，以 Os、Ir、Ru 矿化为主，而拉斑玄武岩（富铁）的铂矿化多与 Cu-Ni 硫化矿床有关，以 Pt、Pd 矿化为主；与科马提岩有关的铂矿化以 Pd 为主（通常都是 Pd > Pt）]。此外，铂族元素的配分还可能与岩体的时代有关。在多期基性、超基性岩群中，通常晚期岩体中 $Pt/Pt+Pd$ 最低（亦即 Pd 高）。

据近年来的报道，大陆玄武岩 Pd 的含量（35 ppb）高于海洋玄武岩（17 ppb）（表 7-5）。在碱性超基性岩中也是钯的含量大于铂（Pd 为 40ppb、Pt 为 30ppb）。从大地构造背景来看，由于地台区的超基性岩较褶皱带的超基性岩相对富钯，因此，Pd 的高含量可能与岩浆源的深度有成因联系。

在岩浆结晶分异演化过程中，铂族元素趋向集中于早期岩相中。例如，苏联伊纳格里地块的纯橄榄岩，由岩体中心向外—内接触带—外接触带，铂族金属含量递降（表 7-6）。

---

* A. П. 维诺格拉多夫，1962。

** 中国科学院贵阳地球化学研究所，1981。

表 7-5　世界一些地区不同类型岩浆岩中铂族元素含量

岩石类型		产　地	样品数	Pt	Pd	Os	Ir	Ru	Rh
超基性岩	纯橄榄岩	中国陕西	65	20—40	20—30	2—4	1—2	5—8	1—2
	斜辉橄榄岩	中国西藏	41	4	9	5	4	9	1
	纯橄榄岩	中国河北	87	17		4	3	3	
	辉石岩	中国陕西	53	30	30	3	1	3—5	1—2
	辉石岩	南部非洲布什维尔德杂岩	7	48	59				
	金伯利岩	南部非洲、印度	2	19	17				
	蛇纹岩	德国	12	26	12				
	透辉岩	中国河北	12	17	<17	<3	<3		
	橄榄岩	美国	1	11	19				
基性岩	辉长岩	加拿大不列颠哥伦比亚	1	15	7.6				
	辉长岩	南部非洲布什维尔德杂岩	4	21	31				
	苏长岩	南部非洲布什维尔德杂岩	7	38	15				
	玄武岩	意大利	3	40	10				
	大陆玄武岩	美国、墨西哥、南部非洲	5	27	35				
	拉斑玄武岩	印度德干高原	组合	24	111				
	拉斑玄武岩	哥伦比亚高原	组合	17	11				
	大洋玄武岩	夏威夷	5	25	17				
酸性岩	花岗岩	美国科罗拉多	1	<3	<3				
	花岗岩	南部非洲布什维尔德杂岩	5	~3	~5				

表 7-6　伊纳格里地块超基性岩不同相带中铂族元素的平均含量

（据 Л. В. 拉辛，1965）

位　置	岩石类型	样品数	含　量　(%)					
			Pt	Pd	Ir	Rh	Os	Ru
岩体中心	含有副矿物铬尖晶石的橄榄岩	5	**5·10⁻⁵** 3·10⁻⁵— 4·10⁻⁵	**1·10⁻⁵** 4·10⁻⁶— 6·10⁻⁵	**1.7·10⁻⁶** 2·10⁻⁷ —4·10⁻⁶	**5·10⁻⁶** 2·10⁻⁷ —4·10⁻⁶	**8·10⁻⁷** 1·10⁻⁷ —6·10⁻⁶	**5·10⁻⁷** 2·10⁻⁷ —3·10⁻⁶
岩体中心	含分凝作用造矿铬尖晶石的橄榄石	6	**4·10⁻⁵** 3·10⁻⁵— 6·10⁻⁵	**5·10⁻⁶** 2·10⁻⁶ —6·10⁻⁶	**4·10⁻⁵** 2·10⁻⁵ —9·10⁻⁵	**2.7·10⁻⁵** 2·10⁻⁶ —7·10⁻⁵	**7.5·10⁻⁷** 5·10⁻⁷— 9·10⁻⁷	**4.5·10⁻⁷** 3·10⁻⁷ —6·10⁻⁷
内接触带	变橄榄质的橄榄-辉石岩	4	**6·10⁻⁶** 3·10⁻⁶ —9·10⁻⁶	**1.2·10⁻⁶** 9·10⁻⁷— —2·10⁻⁶	**1.5·10⁻⁶** 4·10⁻⁸ —4·10⁻⁶	**2.5·10⁻⁷** 4·10⁻⁸ —5·10⁻⁷	**4·10⁻⁷** 2·10⁻⁷ —8·10⁻⁷	**2.2·10⁻⁷** 9·10⁻⁸ —4·10⁻⁷
外接触带	变橄榄质的辉石-黑云母-钾长石类（类似于等色岩）	1	8·10⁻⁷	2·10⁻⁷	5·10⁻⁷	3·10⁻⁷	3·10⁻⁸	5·10⁻⁸
外围岩体	斑霞正常岩	1	2·10⁻⁷	3·10⁻⁷	2·10⁻⁷	5·10⁻⁷	3·10⁻⁸ 或 >2·10⁻⁸	2·10⁻⁸

注：黑体字者为平均值。

我国某含铂超基性岩 Pt 族元素也有相似的分布特征。在这一结晶分异过程中，由于 Pt 优先析出（或者说 Pd 的活动性大）造成 Pt、Pd 分异。因此 Pd/Pt 比值由早期岩相向晚期岩

相有增加的趋势(表 7-7)。

在晚期岩脉中 Pd/Pt 比值一般高于所在岩体，说明岩浆演化到晚期，随温度降低钯较铂相对富集。

2)铂族元素在造岩矿物和某些金属矿物中的分布和分配：岩浆早期结晶阶段，由于 Pt 族可以少量地进入造岩矿物。在硅酸盐矿物中以橄榄石铂族元素的含量为最高 (3ppm)，相当于正长石 (0.03ppm) 的 100 倍。橄榄石中铂族元素的含量同 MgO 的含量成负相关，因此，高镁的贵橄榄石中铂的含量最低 (0.06ppm)，只有一般橄榄石的 1/7。不论哪种橄榄岩，其铂族元素含量都与 Fe^{2+}/Fe^{3+} 成正相关。辉石和云母类矿物中，铂族元素的含量一般都很低，其荷载量仅相当于橄榄石荷载铂族元素总量的 1% (Л. В. 拉辛，1965)。透辉石中铂族金属的总量为 0.002ppm，铁金云母中铂族元素的总量为 0.004ppm，金云母中比透辉石中高二倍。这是由于铂族元素进入铁金云母置换 Fe^{3+} 比置换透辉石晶格中的 Fe^{2+} 有利的缘故。Ir、Os、Ru 的含量在斜方辉石中最高(表 7-9)，目前对它们的赋存形式研究的还不十分清楚。总的说，进入造岩矿物中铂族元素只是一小部分，而绝大部分的铂族元素，在岩浆结晶过程中被硫化矿物和铬的矿化组分所捕获。伴随铜-镍硫化矿床和铬铁矿矿床的形成，产生铂族元素的矿化。

表 7-7 结晶分异不同岩相的铂、钯比值

中国W区超镁铁杂岩	岩 性	橄榄岩相	角闪岩相	辉长岩相
	Pd/Pt	1.45	1.78	5.11
苏联	岩 性	超基性岩相	角闪岩相	长英质岩相
	Pd/Pt + Pd	1.47	1.5	2

表 7-8 萨德伯里矿床硫化矿物中铂族元素的分配

矿 物	矿石中的相对含量(%)	边缘矿体			脉状矿体		
		Pt(%)	Pd(%)	Rh(%)	Pt(%)	Pd(%)	Rh(%)
磁黄铁矿	70	53.38	15.96	56.57	44.24	25.24	36.13
黄铜矿	15	21.4	55.51	6.06	25.82	34.24	0.64
镍黄铁矿	15	28.21	28.53	37.37	29.94	40.40	63.23

由于自然界中有色金属的硫化物、硫砷化物和砷化物是铂族元素的主要载体矿物。其中，自然金、自然银含铂族金属最高 (自然金含 Pt 为 600ppm、Pd 为 1000ppm)，其次是黄铜矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿、辉砷镍矿、斑铜矿等(例如，黄铜矿中 Pd 含量是磁铁矿含量的 100 倍，辉砷镍矿中 Pd 的含量相当于方解石的一万倍)。因此，世界上约 97% 的铂族金属来自铜、镍硫化矿床。

铂族元素在不同硫化矿物中的分配率是不同的。以萨德伯里矿床的资料为例 (表 7-8)，钯在黄铜矿中分配率最高，其次为镍黄铁矿，磁黄铁矿；铑在磁黄铁矿中分配率最高，其次为镍黄铁矿，黄铜矿中分配率较低；就其铂的绝对含量来说，镍黄铁矿和黄铜矿中往

往较高，但由于磁黄铁矿占硫化矿物的 70%，因此分配率通常在磁黄铁矿中最高。黄铜矿中无论其绝对含量还是分配率，钯均高于铂；镍黄铁矿也是如此。但是以铂为主的矿床则有些例外。

在含铂铬铁矿超基性岩中，铂族元素主要富集在铬铁矿和钛磁铁矿中。铬铁矿中铂族金属总量最高，可达 11—120 ppm。在这些氧化物矿物中铂族元素的含最同 Cr_2O_3、Fe^{3+}、V_2O_5 的含量呈正相关，而与 CoO、SiO_2、Al_2O_3 的含量呈负相关。当铬铁矿（或铬尖晶石）中 Cr_2O_3 含量增高时，铂族金属 Ir、Ru、Os、Pt 相应增高(克罗克特，1972；沃尔夫等，1976)，并且伴随 Cr_2O_3 的增加（增加的量较小的情况下）Ir、Os、Ru 的含量按指数率增长(贝克尔，1979)。另据张宝贵等(1973)的研究，当铬铁矿石（或铬尖晶石）Cr_2O_3 在 20% 以上时，Os、Ru、Ir、Pd 有更明显的增加，其相关曲线的斜率骤然增大(图 7-3)。



图 7-3 铬铁矿中 Cr_2O_3 与 Pt、Ru、Os 含量的关系(据张宝贵，1973)

铂族元素在铬铁矿(或铬尖晶石)中，除了呈独立矿物的微包裹体外，显然是类质同象置换铬离子（Cr^{3+}Ri = 0.70 Å、Ir^{4+}Ri = 0.68 Å、Os^{4+}Ri = 0.65 Å、Ru^{4+}Ri = 0.67 Å）而进入矿物的晶格。

Ir 和 Os 在铬尖晶石（或铬铁矿中）的分布呈明显的线性正相关（$r = 0.9928$）(图 7-4)；其 Ir/Os 比值较对应的岩石中稳定。由于岩石经热液蚀变部分 Os 变成 $OsSO_4$ 而转移，导致 Ir/Os 比值的增大。因此，铬铁矿中 Ir/Os 比值才真正反映原始岩浆岩中这两种元素的关系。

Ru 和 Os 之间同样具有显著的相关关系[$r = 0.9455$（图 7-5)]。Ru/Os 比值从橄榄石(1.0)—斜方辉石(1.4)—铬铁矿(2.3)逐渐增大。副矿物铬尖晶石中 Ru/Os 比值的变动更为显著(从 0.3—4)。此外，由于不同成因类型的超基性杂岩中，Ru/Os 比值也有明显的差异。布什维尔德层状杂岩中，Ru/Os 比值为 6.4（杰贝斯等，1974)，斯蒂尔沃特杂岩为 3.7（贝克特，1979)；而希腊阿尔卑斯型铬铁矿石的 Ru/Os 比值为 2.3，塞浦路斯铬铁矿为 1.2。因此，Ru/Os 比值可用作区分层状蛇绿岩同阿尔卑斯型蛇绿杂岩中铬铁矿矿石类型的标志之一。

Ru、Ir 之间也是正相关关系（$r = 0.9220$)。总的看来，铬铁矿（或铬尖晶石中)钌、锇、铱的含量顺序降低(表 7-9)，并且有一定的比例关系（张宝贵，1973)。因 Pd 在铬铁矿中的丰度较 Ir、Os、Ru 低得多，Pd^{2+} 的半径为 0.80 Å，Cr^{3+} 为 0.70 Å，故 Pd^{2+} 难以置换 Cr^{3+}进入铬铁矿的晶格。格尔马尔迪(1969)等推断，很可能以 Pd 的硫化矿物包裹体的形式存在于铬铁矿中，因此，铬铁矿中钯的分布是十分不均匀的。

值得注意，在一些含氧盐矿物里，铂族元素有较高的含量（如铌铁矿中铂的含量高这 1000—3000ppb，挪威某地硅铍钇矿中铂的含量为 1000—5000ppb、钯为 900—3000ppb)。

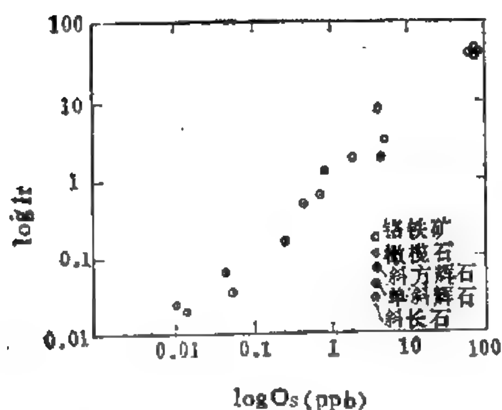


图 7-4 Ir/Os 的相关关系(据 R. 贝克尔，1979)

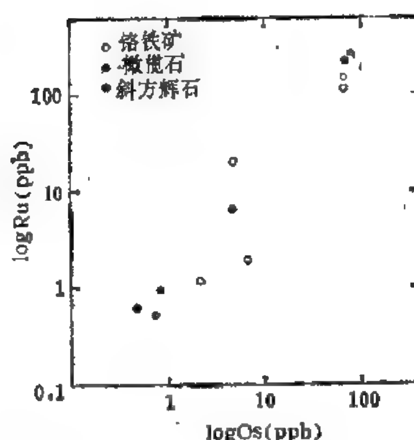


图 7-5 Ru/Os 的相关关系(据 R. 贝克尔，1979)

表 7-9 塞浦路斯特罗多杂岩体造岩矿物和铬铁矿矿石中 Ir、Os、Ru、Pd 的含量 (ppb)

(据 R. 贝克尔，1979)

样品类别			岩石类型	Ir	Os	Ru	Pd
24	OPX	斜方辉石	P	1.30±0.08	0.88±0.05	1.98±0.08	1.87±0.111
25	OPX	斜方辉石	P	1.91±0.11	4.65±0.21	7.30±0.37	未测
26	OL	橄榄石	D	0.16±0.01	0.29±0.03	未测	未测
28	OL	橄榄石	P	0.68±0.04	0.77±0.04	1.16±0.07	未测
27	OL	橄榄石	P	0.52±0.03	0.47±0.02	0.98±0.06	2.33±0.15
30	KPX	单斜辉石	PY	0.064±0.005	0.045±0.004	未测	未测
31	PLG	斜长石	G	0.024±0.002	0.010±0.003	未测	未测
32	PLG	斜长石	G	0.020±0.002	0.014±0.002	未测	未测
33	C	铬铁矿 副矿物	P	4.47±0.22	6.98±0.45	2.46±0.22	未测
34	C	铬铁矿 副矿物	P	2.15±0.11	2.21±0.19	1.67±0.28	未测
35	C	铬铁矿 副矿物	D	9.42±0.47	4.90±0.34	20.09±1.21	未测
36	C	铬铁矿石		45.47±2.96	70.31±3.20	82.58±4.13	3.82±0.25
37	CT	铬铁矿石		37.89±2.46	67.70±3.05	126.34±6.32	2.10±0.21
38	CT	铬铁矿石		44.63±2.45	76.93±3.46	219.86±10.99	5.97±0.36
39	CT	铬铁矿石		44.02±2.20	69.12±3.11	208.96±10.45	3.25±0.46

这些矿物是花岗岩或花岗伟晶岩中的特征矿物，说明岩浆结晶分异的残余熔融体中有一定量的铂族元素的富集，甚至形成伟晶岩型铂矿床（如南部非洲的特维丰坦伟晶岩铂矿床)。

据国内外的研究资料，含铂铬铁矿超基性岩铂族元素的背景含量为 $n\cdot10^{-6}$—10^{-7}% (Pt、Pd 多 $\leq2\cdot10^{-6}$%，Os、Ru、Ir、Rh 几乎均为 10^{-7}%) 远高于非铂矿化岩体。当岩体中铂族元素含量达到 10^{-6}% 时，便可能有独立的铂族元素矿物析出（如我国某岩体 Pt 达到 10^{-6}%，不论在纯橄榄岩相或辉石岩相中均有铂族元素矿物出现)。苏联塔吉尔超基性岩体中 Pt 为 $n\cdot10^{-6}$% (O. E. 尤什科-扎哈洛娃，1970)，伊纳格里岩体中 Pt 为 10^{-5}% (Л. B. 拉辛，1965)，亚布多纯橄榄岩中一般小于 5×10^{-6}% (E. W. 摩利，1959)，也有类似的情况。铂族元素矿化通常叠加在铬铁矿体上，亦即铬矿体就是铂矿体。铂族元素的含量随着铬含量的增长而增长，尤其是富钌、锇、铱的铬矿床表现得更为

明显。

在岩浆结晶的早期阶段，铂族元素可以类质同象进入橄榄石、辉石等造岩矿物的晶格。到铬主矿化阶段，铂族元素仅部分地析出单矿物或类质同象进入铬尖晶石的晶格。而大部分铂族元素仍留在残余熔融体中。演化到岩浆晚期伴随晚期铬矿化或者叠加了铜、镍硫化物的矿化时，铂族元素大量析出，并往往形成铂族金属的富矿体，这与镜下观察的现象相一致。早期形成的微粒状合金类铂族矿物包裹于铬铁矿和造岩矿物中，亦有沿铬铁矿的微裂隙产出。而岩浆晚期形成的角砾-网环状构造的铬铁矿石中，不仅有合金类的铂族元素矿物，而且有铂族元素的硫、砷化物及早期形成的合金类铂矿物被晚阶段形成的铂族元素的硫、砷化物所交代(如硫砷铱矿沿等轴锇铱矿、铁自然铂及铱锇矿的边缘往内部交代，或者沿铁自然铂的三组解理进行交代)。早期铬矿后期叠加了铜、镍硫化物的矿化，形成富铂族元素的矿体，国内、外是不乏其例的。例如，我国某阿尔卑斯型含铂铬铁矿岩体，其西矿带铬矿石中含铂族总量为0.1—0.3克/吨，其东矿带铬矿石中叠加有铜、镍矿化，则铂族元素含量明显增加，不少样品含量1克/吨以上，甚至有的达3—5克/吨（中国科学院贵阳地球化学研究所，1981)。国外，布什维尔德及斯提沃特铬矿层中，在伴有铜、镍矿化地段亦出现高品位的铂、钯矿石。有人认为铂族元素矿化与硫化物有关，并换算出硫化物相伴生的铂族元素含量为360—2000克/吨(A. J. 莱尔德瑞特，1976)。由于铬同铂族元素晶出阶段的差异性，因此往往造成特别富的铂矿体与铬铁矿分布的不一致。铬尖晶石化学成分的研究告诉我们，凡铂矿化好的岩相中，铬尖晶石 Fe^{3+} 原子数较高，说明氧化环境是铂族元素富集的有利条件。从铂族元素对 f_{O_2} 稳定性来看，在各种温度条件下铂族元素的氧化物形成的氧分压要大于赤铁矿形成的氧分压，因此，一般条件下不可能形成铂族元素的氧化物。不同的铂族元素其富集的氧化条件也不同。例如，在铬铁矿中，不仅铬尖晶石氧化率最高者为富Pt、Ir类型，而且铂族元素矿化强烈；铬尖晶石氧化率最低者，不仅为富锇、钌类型，而且铂族元素矿化弱；铬尖晶石氧化率介于中间者，为铂族多元素类型。另外，硫分压增高、活度增强也是铂族元素富集的重要条件。早期铬矿体叠加铜、镍矿化形成富矿体可能就是这个道理。

含铂族金属铜、镍硫化矿床是目前提取铂族金属的主要来源。矿石中铂族元素以富集Pt、Pd为主，Os、Ir、Ru、Rh 的含量一般只有铂族元素含量的1/10—1/100。国内、外的研究资料表明：铂族元素的矿化与硫化物熔融体中 Cu、Ni、Fe、S、Se 等组分的相对含量及结晶方式有密切的内在联系。硫化物中 Cu、Ni 含量增加，特别是 Cu 含量的增加，Pt、Pd 的含量也增加。在硫化物矿物组合中，如果磁黄铁矿的数量相对减少，而相黄铜矿、方黄铜矿、镍黄铁矿的数量相对增加，则硫化物中Pt、Pd的含量增加。硫分压增高、富含Se的熔融体对铂族元素的富集都是有利的。富硫化物的熔融体在其结晶过程中，首先晶出的是磁黄铁矿-镍黄铁矿固溶体，然后晶出黄铜矿。光片观察发现，所有浸染状的硫化物集合体中磁黄铁矿与镍黄铁矿总是相联生的，形成固溶体结构。黄铜矿形成时间较晚，与前二者密切联生。Os、Ru、Ir、Rh 的硫化物及硫砷化物，伴随早期磁黄铁矿、镍黄铁矿晶出，而 Pt、Pd 则随黄铜矿在晚期阶段析出。

据我国10多个铂族元素矿床，6000多个分析数据的回归分析资料，在岩浆熔离结晶过程中：Pt-Pd、Os-Ru、Ir-Rh 三组元素紧密共生，表现出显著的正相关，特别是 Os、Ru、Ir、Rh 4个元素呈现高度的正相关（战志新，1980)。成矿过程中铂族元素的“成对”迁移

特点，显然是由各元素对的地球化学性质的相似性所决定的。

由于 Pt、Pd 具有强烈的亲硫性，因此，它们在岩浆发生熔离时主要为硫化物熔融体所捕获和运载，而后随着硫化物熔融体的结晶分异而发生富集。并于硫化物熔融体结晶作用的晚期，伴随铜及其它亲硫元素（As、Te、Bi、Au、Ag 等)而析出。相关分析结果，Pt-Cu $r = 0.85$、Pd-Cu $r = 0.95$，相关系数明显高于 Pt-Ni $r = 0.64$、Pd-Ni $r = 0.74$ 的相关系数，说明 Pt、Pd 与 Cu 相关性密切。其中又以 Pd-Cu 的相关性更为密切。Pd-Cu 的密切关系并非偶然，从离子的电子层结构来看，在 6 个铂族元素中 Pd 最接近 Cu 型离子 ($S^2P^6d^{10}$)，显示出强烈的亲硫性。正是由于 Pd 有强的亲硫性，能与硫、砷、锑组成较稳定的络合物，随着岩浆结晶分异逐渐向后富集。因此，Pd/Pt 比值由岩浆早期向晚期演化递增。另外，由于早期高温条件下进入镍黄铁矿和黄铜矿中的 Pd、Pt，当温度下降时，固溶体分解析出硫铂矿(及硫镍铂矿)，Pd 仍保留在矿物之中。因此，在镍黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿等单矿物中，Pd/Pt 比值也是由早期到晚期增高。Pd、Pt 的分配还取决于成矿母岩的基性程度。一般来说，与超基性岩类伴生的铜镍硫化矿床中 Pt 高于 Pd，而与基性岩类伴生的铜镍硫化矿床中 Pd 高于 Pt (表 7-10)。

表 7-10 世界上某些铂矿床中铂族元素的含量对比 (ppb)

矿床产区	成矿母岩	相对含量							主要铂矿物
		Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os	Pt/Pd	
我国西北	二辉橄榄岩	62.1	28.4	2.7	2.7	2.7	1.4	2.2:1	砷铂矿、铋锑化物、锑化物
南部非洲布什维尔德	辉石岩	63	28	2.7	5	0.7	0.6	2.3:1	砷铂矿、硫镍钯铂矿、锑钯矿
加拿大萨德伯利	苏长岩	46	41	8—12	2—3	1—2	—	1.1:1	砷铂矿、铋钯矿、硫镍钯铂矿
苏联诺里尔斯克	辉长-辉绿岩	22.22* 25.77**	69.71 75.44	1.59 3.75	0.30 0.60	0.15 0.43	..	1:3	铁铂矿、钯铂矿、锑铂矿、碲铂矿、硫钯矿

* 浸染状矿石； **块状矿石。

Os、Ru、Ir、Rh 与 Ni 密切相关也并非偶然。根据热化学计算，形成硫钌矿、硫锇矿和硫铱矿要求的硫分压较低，其稳定场大体与磁黄铁矿稳定场相当。而对于硫化铜镍矿床来说，绝大多数镍黄铁矿是由于磁黄铁矿固溶体分解的产物，因此，硫钌矿、硫锇矿及硫铱矿与镍黄铁矿在相似的硫分压条件下稳定。镜下鉴定表明，锇硫钌矿，与镍黄铁矿密切共生。

鉴于铂族元素在硫化铜镍矿床成矿过程中有如此明显的分异现象，因此，形成两组不同的元素组合。Pt、Pd 除与 Cu 外，还同 Te、Au、Ag 呈显著正相关，Os、Ru、Ir、Rh 除 Ni 外，还同 Co 呈显著正相关或微弱正相关。而 Cu、Te、Au、Pt、Pd 与 Os、Ru、Ir、Ru 不相关或微弱正相关。这样，在硫化熔融体结晶过程中，大致可划分出两个成矿元素的共生组合。早期结晶作用成矿元素组合为：Ni、Co、Os、Ru、Ir、Rh；晚期结晶作用矿化元素组合为：Cu、Te、Au、Ag、pt、Pd。而 Se 在两个成矿元素组中都存在，通常以类质同象的形式代替 S 而分散于磁黄铁矿、黄铜矿等金属硫化物中。

必须指出，上述元素组合和元素之间的相关性，只是一个统计性的规律。而自然界成

矿作用是十分复杂的，因此也有些例外的情况［例如，苏联有些铜镍硫化矿床中，Pd＋Pt-Ni、Pd-Ni、Pd-Co 之间都具有正相关关系(盖金，1973；金兹堡，1960)］。

虽然 Os、Ru、Ir、Rh 构成显著的正相关，但是由于它们的地球化学性质的差异性，各自又具有不同的富集特征。比较起来 Ir、Os 更具亲铁性，它们是镁质超基性岩铬矿床的典型的成矿元素。在铬矿床中，Ir、Os 主要形成金属互化物。在铜、镍硫化矿床中也能形成硫化物和硫砷化物。而 Ru、Rh 较 Os、Ir 亲硫性强，因此，在铜镍硫化矿床中 Ru、Rh 相对富集。Ru 的熔点(1966℃)远低于 Os(3000℃)、Ir(2410℃)，使它有可能被温度相对较低的铁质超基性岩所携带，有时在Cu、Ni硫化矿床中形成相当富Ru的矿床。

基性、超基性岩的自变质作用(特别蛇纹石化、纤闪石化)，可促使铂、钯重新分配，形成新的矿物组合。在岩浆晚期的残余热液中，Pt、Pd 可形成 $[HCO_3]^{1-}$ 和S、As的易溶络合物运移。它可交代早先形成的铂族元素的金属互化物，形成铂族元素的硫化物和硫砷化物。这些新形成的 Pt、Pd 的硫砷化物与自变质作用形成的滑石、蛇纹石、菱铁矿共生。

（二）热液作用中铂族元素的地球化学

铂族元素在热液作用阶段也是十分活跃的元素。它们能以 S、As、Cl 等络合物的形式运移。由于温度降低，硫的逸度升高，Pt 族元素主要形成硫、砷、铋、碲、锑的化合物，富集在热液硫化物矿床中(夕卡岩型、热液型的铜、铁、钼、金、锡矿床)。Pt 族元素主要与黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿、辉铜矿共生。此外，还同紫硫镍铁矿、辉铁镍矿、针镍矿等伴生。热液阶段 Pt、Pd 明显富集，Os、Ir、Ru、Rh 显著趋向贫化，有时接近它们的克拉克值(表 7-11)。

表 7 11　我国某地不同矿化期矿石中 Cu、Ni 和 Pt 族元素含量及其比值

(据战新忘，1980)

元素 / 矿化期	含量 (ppm)						元素比值			
	Ni	Cu	Pt	Pd	Os	Ru	Cu/Cu＋Ni	Pd/Pt＋Pd	Pt＋Pd/Cu	Os＋Ru/Pt＋Pd
岩浆熔离期	19.8×10⁴	15.5×10⁴	12	11	1.3	2.2	0.44	0.48	1.46	0.14
热液期	13.2×10⁴	27.8×10⁴	102	179	1.0	1.4	0.68	0.64	10.10	0.008

据我国某地十余个夕卡岩型热液脉型铜、铁、钼多金属矿床铂族元素分析资料，矿石中一般 Pt＋Pd 的含量为 0.01—0.03ppm，高者可达 0.15—0.23ppm，多数样品 Pt＞Pd，而 Pd＞Pt 的样品多为黄铜矿与黄铁矿的组合。不同类型的热液矿床其 Pt、Pd 的含量也不同。夕卡岩型 Cu、Fe 多金属矿床中大多 Pt＞Pd，Pt 的含量痕为一0.02 ppm，Pd 为 0—0.01 ppm (铜矿石和铁矿石中)。日本三个夕卡岩的资料，Pt 的含量变化在 0.03—0.08 ppm 之间，Pd 为 0.01—0.04 ppm，也是 Pt＞Pd，Pt/Pd＝2—3。而苏联报道的资料却 Pd(Ru)＞Pt，Pt/Pd＝1:(4—2) (O. E. 尤什科-扎哈洛娃，1967)。Pt、Pd 主要富集在铜矿石和铁矿石里，而磁黄铁矿和毒砂含量甚微。值得提出的是胶状黄铁矿矿石中含 Pt 0.15 克/吨，高于一般铜、铁矿石的 7 倍多。根据与胶黄铁矿共生的毒砂的 d_{131} 值推测其生成温度 (L. A. 克拉克，1960)，大致为 400℃ (d_{131} 为 1.632 Å)。铂族元素富

集于胶体的情况，在南部非洲布什维尔德杂岩体中部瓦捷尔斯别尔山的金铂-硫化物-石英脉中也有发现。在该石英脉的矿石中，见有不规则状和圆形胶体颗粒的自然铂镶嵌于镜铁矿粒间(硫化物生成温度可能高于400℃)之中。这表明铂族元素从胶体溶液中呈凝胶沉淀而成。各类夕卡岩矿石中富集铂族元素的次序为：铜矿石>黄铁矿矿石（胶状黄铁矿）>磁黄铁矿矿石>毒砂；铂族元素富集的次序：Pt≥Pd > Os > Ru > Rh > Ir。Pt与Au在夕卡岩铜矿石中呈正相关。各种组合样中 Pd:Au = 1:100，最低为1:188，最高为1:28。

热液硫化物矿床中一般钯的含量大于铂(如我国公布的资料，热液脉型铜矿石中钯的含量为0.2ppm，而美国内华达州鲍斯金铜矿石英脉的矿石中，Pt的含量1.6—31.1ppm，Pd为3.4—34 ppm)。此外新西兰、加拿大、德国、巴西和苏联等地亦发现这类富铂族元素的硫化物石英脉。铂族元素的富集次序大致为：Pd > Pt > Os > Ru > Rh > Ir。

国外报道斑岩型铜钼矿床中有铂族金属的高含量。辉钼矿中Pt为0—0.043ppm，Pt为0.52—0.9 ppm。Pd > Pt（O. E. 尤什卡-扎哈洛娃，1970)。我国夕卡岩型铜钼矿床，Pt + Pd 为0—0.93 ppm，同Os一起的总量一般达到 0.*n*ppm，最高为1.15ppm（中国科学院贵阳地球化学研究所，1981)。因此，热液钼矿床是值得注意的一种含铂矿床类型。

众所周知，辉钼矿是主要的富锇的矿物，锇的含量一般在0.033—0.183 ppm 而钌、铑、铱的含量只近于克拉克值。铂族元素的富集顺序：Os > Pt > Pd > Ru > Rh > Ir。物相分析结果表明：Os、Pt、Pd 都分配在辉钼矿相内（分配于辉钼矿中的Os占83.75%，分配在硅酸盐相内约10%)。

辉钼矿中 Os、Re 呈正相关(图7-6)。我国某地辉钼矿中 Re 与 Os 的相关系数为

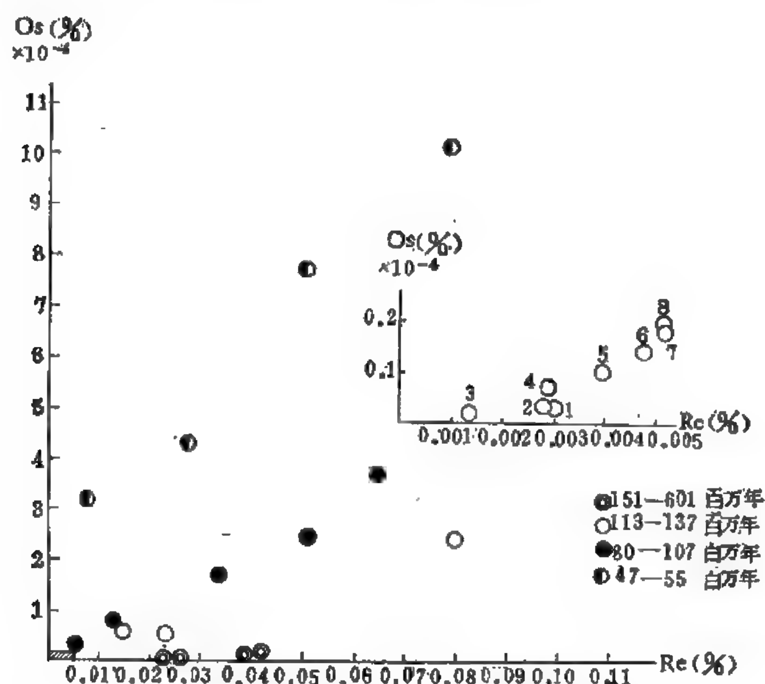


图7-6 辉钼矿中 Os、Re 与钼矿的成矿时代(据杨敏之，1975)

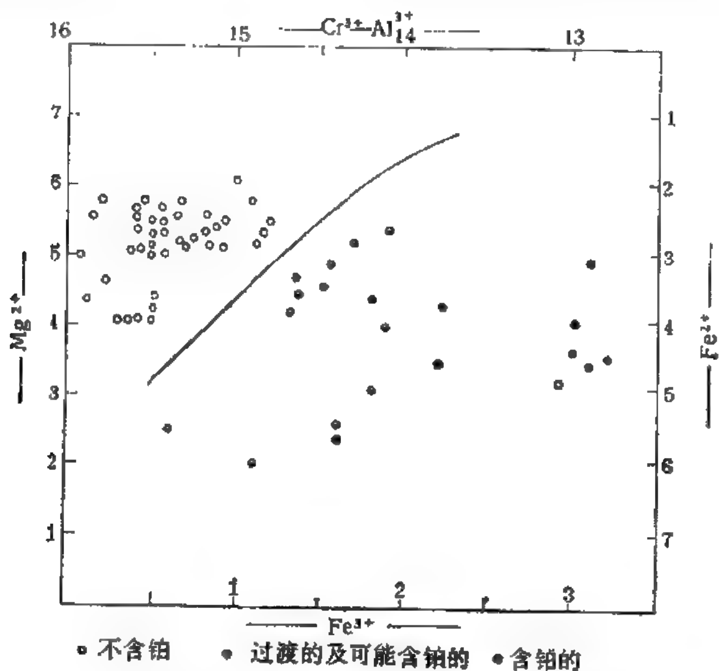
(右上角的坐标为左下角阴影部分的放大，是长江中下游地区的资料，其余据国外资料)

+0.98。Os 与 Re 显著正相关和同位素的资料表明，Os 主要是 Re 衰变来的。$Re^{187}_{75} \rightarrow Os^{187}_{76} + \beta^-$，半衰期为 $(4.3\pm0.5)\times10^{10}$ 年。据国外资料报道：元古代 Os/Re 比值为 1:22—1:78，古生代 Os/Re 比值为 1:150—1:210，新生代 Os/Re 比值为 1:2211—1:3917。时代愈老辉钼矿中钱的含量愈高。因此，锇的含量与钼矿成矿地质时代有一定的函数关系。在某种意义上来说，辉钼矿内 Os/Re 比值可作为地质时代的标志。

（三）铂族元素的矿床地质地球化学特征

通过以上的叙述，可将铂族元素的成矿作用归纳为如下四个过程：1)地幔岩熔融、硅酸盐、氧化物和硫化物加入熔融体；2)硅酸盐熔融体的结晶和分异作用；3)硫化物及其它能"收集"铂族元素矿物的分凝；4)在热液作用下 Pt 族元素重新分配。

同时，还不难看到铂族元素矿床有如下地质地球化学特征：1）含铂超基性岩多属富铁岩石系列；2）与 Pt 族元素矿床有关的岩体结晶分异(或熔离作用)良好，多呈同心圆状构造，有时有带状构造；3)含铂铬铁矿床中，与 Pt 族矿物共生的橄榄石、铬尖晶石、铬铁矿都是高铁的。据世界各地几十个地区含铂铬尖晶石和不含铂铬尖晶石的研究结果，产在纯橄榄岩中含铂铬尖晶石中铁的含量变化在 22—50% 之间，而不含铂的铬尖晶石中铁的含量小于 22%。用斯蒂文斯方法计算后作图，完全可以把含铂超基性岩铬尖晶石与不含铂超基性岩铬尖晶石区分开来(图 7-7)；4）不同成因类型铂矿床的矿物组合不同。与



∘ 不含铂　• 过渡的及可能含铂的　• 含铂的

图 7-7　含铂和不含铂的超基性岩中铬尖晶石的区别

超基性-基性岩有关的含铂 Cu-Ni 硫化矿床，铂族金属多以碲、锑、锡、砷的硫化物及碲化物的形式出现；与超基性-基性岩有关的含铂铬铁矿中，铂族金属以自然金属、金属互化物、硫化物、砷化物的形式出现；含铂族金属的铜、钼、金热液硫化矿床中，铂族金属以碲化物、硫砷化物和硫化物的形式存在；5)不同成因类型的铂矿床，Pt 族元素的组合不同。在

含铂超基性岩-基性岩铬铁矿中出现：Os-Ir-Pt，Fe-Pt 组合；在岩浆 Cu-Ni 硫化矿床中出现：Ru-Rh-Pd，Pd-Pt-Ni-Cu，Pd-S 元素组合；在各类热液铜矿中有 Ru-Rh-Pd、Pd-Pt、Pd、Pt-Ni-Cu、Pd-S 元素组合，各类钼矿中有 (Os、Ir)-Pd-Pt；金矿床中有 Pd-As、Pd-Bi-Fe-Ag-Au-Pd 元素组合；6）不同时代的含铂 Cu-Ni 硫化矿床、Pt 族元素的分布也不同。中生代形成的Cu-Ni 硫化矿床，Pt 族元素的分布也有差异。中生代形成的 Cu-Ni 硫化矿床 Pt:Pd＝1:10，比值低，Pt、Pd 含量高。古生代、前寒武纪形成的 Cu-Ni 硫化矿床 Pt:Pd 比值稍高，Pt、Pd 含量低。

三、表生作用中铂族元素的地球化学

在表生带中铂族元素的矿物由于氧化作用、细菌的活动和水的淋滤作用而发生分解。例如砷铂矿可以分解为自然铂和 As_2O_3，但大部分铂族金属成为稳定的残余物而形成砂矿。另外一部分 Pt 族金属可形成氯化物络离子搬运，或者以胶体的形式转移，形成具有胶状沉淀特征的铂矿石(例如，巴西和澳大利亚塔斯马尼亚等地发现的钟乳状、葡萄状或皮壳状构造的铂矿石)。

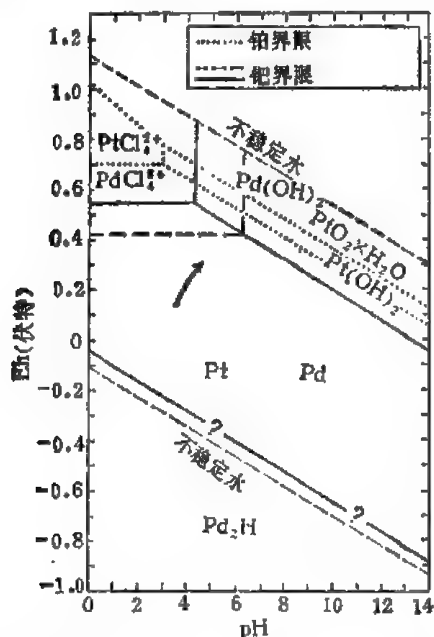


图 7-8　Pd-Pt-H_2O-Cl 系在 25℃ 时的 Eh-pH 图
(据A.威廉，1974)

假设 1（点线代表 Pt，实线代表 Pd）为 $\Sigma Pt=10^{-12}M(1\times10^{-4}ppb)$，$\Sigma Pd=10^{-12}M$，$Cl=3\times10^{-4}$(10ppm)；假设 2（虚线代表 Pd）为 $\Sigma Pd=10^{-12}M$，$Cl=3\times10^{-3}M$(100ppm)

钯、铂的氯化物络离子的稳定度可见 Pd-Pt-H_2O-Cl 系的 Eh-pH 图（图 7-8）。此图系据热力学资料所作，其假定条件是基于模拟蒙大拿梯尔沃特区的条件而确定的。图 7-9 中 $PdCl_4^{2-}$ 的稳定范围是由两个假定条件圈定的，第一是起淋滤作用的土壤氯化物浓度为 10ppm。蒙大拿西部天然水的分析资料表明：这是一个可能的数值，此值低到 5ppm 界限变动也不大。第二个假设氯化物浓度为 100ppm，仅在近海岸或干燥地区才能达到。$PtCl_4^{2-}$ 的稳定范围是根据铂的总浓度为 $10^{-12}M$ 氯化物圈定的。$PdCl_4^{2-}$ 的稳定范围在两种假设条件下都重叠在正常土壤的范围内。比较酸性的土壤有利于 $PdCl_4^{2-}$ 的转移，当氯化物浓度大约为 5ppm 时，则钯几乎成 Pd^{2+} 的溶解状态。实验和计算也说明，氯化物浓度愈大，铂、钯活动性愈大。用 10% 的 NaCl 溶液(35℃)对铂族金属进行淋滤作用，几小时 Pd 就淋滤完毕（C. A. 科西斯）。

Eh-pH 图、土壤剖面观察及组分分析资料均表明钯比铂活动性大。在 pH 和 Eh 值不太极端的情况下，钯比铂表现得更活动。从土壤表层到一定深度钯明显减少，同时它大量呈易萃取形式产在风化产物中(粘土)，而铂则停留于或接近原始母岩处。

实验证明，铂族元素抗淋滤的能力由大到小大致按如下顺序排列：Ir 和 Os、Ru、Rh、Pt、Pd。由于铱、锇抗淋滤的能力强，因此常在砂铂矿中富集。在外生条件下，细小的Pt族金属颗粒可以继续生长形成较大的颗粒，有时还包裹其它颗粒。其结果造成冲积砂矿铂族矿物，往往较原生矿床中铂族矿物的颗粒大，且常具有同心带状构造。中间有一个富锇的合金核，核外是一个 Ir、Os 含量相等的带，最外层是个富含铱的外壳。正由于砂铂矿的铂矿物具有上述外生再造的特征。因此，许多人试图通过与原生矿床铂矿物对比，来寻找冲积砂铂矿的铂矿物的来源，但没有达到预期的结果。

在很多情况下土壤中铂、钯的稳定固体相是呈金属的氢氧化物，而不是自然金属。在粘土中（特别是富含有机质的粘土）Pd、Pt 含量最高，其中 Pd 富集更加明显。通过研究与氧呈八面体配位的 Pd^{2+} 的离子，可以进入粘土矿物的八面体中，此外，Pd 和 $Pd(OH)_2$ 进入粘土矿物的层间或在其缺陷中。

有机质富集 Pd 可能由以下因素造成：1)有些植物灰中 Pd 的含量较高（285ppb）及铂、钯能形成极稳定的金属卟啉，说明有机质作用是造成 Pd 活动的可能原因；2) $PdCl_4^{2-}$ 可能被有机质还原为 Pd^0，且被其吸附或再沉淀于有机质的土壤中；3) 可能是分离有机质的过程中使硫化物氧化并放出钯。

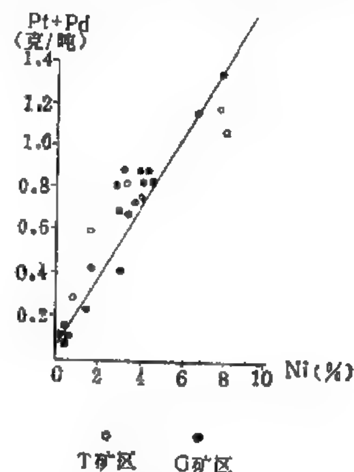


图 7-9　黑色页岩中 Pt + Pd 总量同 Ni 的相关关系

在各类沉积岩中以页岩和粘土岩，特别是黑色页岩 Pd、Pt 含量最高。例如我国南方下寒武统黑色页岩中，Pd、Pt 富集在 Ni、Mo 金属相中（范德廉，1973）。并且 Pt、Pd 同 Ni、Mo 成正相关关系（图 7-9）（任大茂，1973）。

在深海沉积物中亦发现有 Pt 族金属，其中部分可能来自宇宙尘埃。可溶性的铂族金属有相当一部分被结合到锰结核中。戈尔德施密特和佩特斯测定，锰结核中含 Rh 为 0.2 ppm，Pd 为 0.2ppm，Pt 为 0.5ppm。

在有机体的作用下，铑、钯、铂富集在煤灰中，铂的最大含量为 0.7ppm（戈尔德施密特）。

根据对软松（Pinux flexilis）的灰分测定的资料，铂的含量范围为 12—56ppb，而 Pd 的含量高达 285ppb（W. A. 弗契斯，1974）。在浅海植物和某些海生动物的灰分中都测定过有铂(兰卡玛)。

变质作用 Pt 族元素的地球化学资料甚少，目前还无法进行深人的讨论。国外，在古老砾岩和超变质岩中都发现有铂族金属的富集，且有的达到综合利用的品位。这一事实表明，在变质作用中铂族元素能够发生转移。但是，由于铂族元素特有的惰性，在一般变质作用中转移的量是不会很大的。

第八章　分散元素

第一节　锶

一、锶的地球化学特征

锶位于元素周期表第五周期第二族，是碱土金属族元素之一，它的地球化学参数列于表 8-1。

表 8-1　锶的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米^3/克原子）	原子密度（克/厘米^3）	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Sr	38	87.62	33.7	2.6	769	1384	$4p^65s^1$	1.0	375
地球化学电价	原子半径 Å（12 配位）	共价半径（Å）	离子半径 Å(6 配位)	电离势（电子伏特）	还原电位（伏特）			离子电位	EK 值
2+	2.152	1.91	1.12	5.692	$Sr^{2+}\rightarrow Sr$，−2.89			1.79	1.50

锶是自然界中广泛分布的微量元素。虽然在某些热液矿床和沉积岩（特别是碳酸盐）中，锶可形成碳酸盐（菱锶矿）和硫酸盐（天青石）的独立矿物，但在一般硅酸盐类造岩矿物中，锶不是主要组分。因为它在岩石中的分配和它离子半径的大小有密切关系（如 Sr^{2+} 离子半径的大小适位于 Ca^{2+} 与 K^{1+} 之间），所以 Sr^{2+} 的分配既取决于它在含钙矿物中置换钙离子的程度，也取决于它在钾长石中 K^{1+} 离子捕获 Sr^{2+} 离子的程度。由于 Sr^{2+} 的离子半径（1.13 Å）比 Ca^{2+}(0.99 Å) 大 15% 左右，因此 Sr^{2+} 与 O^{2-} 的离子半径比值是 0.81，Ca^{2+} 与 O^{2-} 的比值是 0.71，这就意味着 Sr^{2+} 适合于 8 次配位，而 Ca^{2+} 离子对 6 次和 8 次配位都适合。但 Sr-O 键与 Ca-O 键相比较，以前者具有较多的离子键，这种效应能抵销它们在离子半径的大小差别所带来的影响，使 Sr^{2+} 能进入含钙矿物的 8 次配位中。因为锶与钾的类质同象关系，根据异价类质同象的原则，具有较高电荷的离子比低电荷的离子易于被捕获。所以比较 Sr^{2+} 与 K^{1+}(1.33 Å)，无论在电荷还是离子半径大小上，都表明 Sr^{2+} 有利于类质同象替代 K^{1+}。为了保持电荷的平衡，这种置换可能还伴随 Al^{3+} 替代硅氧四面体中的 Si^{4+}，这种置换可常见于钾长石中。然而云母类矿物则不利于 Sr^{2+} 对 K^{1+} 的置换，因为钾在云母中的配位数是 12，而锶与氧的配位数只有 8 或 10，所以 12 次配位对于锶来说是太大了，而且云母中的层状构造比较稳定，它不会为适应锶的替代去破坏它与周围离子之间的关系，这就增加了锶进入云母中的困难。至于黑云母中所含的锶，很可能是与其中含有磷灰石的包裹体有关。

上述锶的地球化学特点使它能比较经常进入到各种富钙或钾的矿物中。J. M. 布瑞（Bray）对美国科罗拉多州詹姆斯顿地区火成岩的各种造岩矿物中锶的含量研究表明，以钾长石和角闪石中的锶含量为最高，其次是斜长石、基质（斑状岩石的基质样品）和榍石，

云母则只有中等含量的锶。应当指出：辉石也是一种富含钙的矿物，特别当它与富含锶的斜长石共生时，理应亦富含锶，但事实上这种辉石却贫于锶(例如 S. R. 诺科耳兹(Nockolds) 在研究苏格兰西部加里东深成岩系列时，就发现在早期含辉石的非长石类型岩石中，Sr^{2+}/Ca^{2+} 的比值很低，辉石岩为 0.7，但细粒辉长岩可达到 9，粗粒辉长岩更上升到 19)，这表明在非长石型与长石型岩石之间 Sr^{2+}/Ca^{2+} 比值相差在 10 倍以上，这就证实了能进入辉石晶格中的 Sr^{2+} 数量是很少的。一般认为：这是由于 Sr^{2+} 的半径比 Ca^{2+} 大，而长石的晶格构造比较开敞，因此使得它尚可容纳 Sr^{2+} 的进入；但辉石的晶格构造比较紧，而且晶格中包围钙的 8 个氧离子，只有 6 个与之键合，这都不利于 Sr^{2+} 进入到辉石的晶格中。综上所述，对于锶的类质同象说来，辉石中钙的位置是太小了，而云母中钾的位置又太大了，只有斜长石、磷灰石、榍石中的钙位置，钾长石中的钾位置比较合适。

自然界中锶有 4 个同位素，它们的相对丰度是 Sr^{84} 为 0.56%，Sr^{86} 为 9.86%，Sr^{87} 为 7.02%，Sr^{88} 为 82.56%。其中 Sr^{87} 是 Rb^{87} 天然衰变的产物，故在含铷的岩石或矿物中 Sr^{87} 的含量必然随着岩石或矿物形成时间的长短不同而改变，使人们可以利用 Rb-Sr 法测定岩石或矿物的地质年龄。

锶的太阳丰度据 J. S. 罗斯(Rose，1975) 的计算为 18 (宇宙丰度标准 $Si = 10^6$)。太阳中 Ca/Sr 的比值为 2800 与球粒陨石基本上是一致的。

表 8-2 球粒陨石中锶的含量

(据 H. B. 马逊，1977)

陨石类型(样品数)	含量范围 Sr (ppm)	平均值	Sr 原子/10^6 Si	Ca/Sr (原子)
Cc_1(2)	7.1—7.6	7.4	23	2,300
Cc_2(2)	10.8—11.7	11.3	28	2,600
Cc_4(3)	9—10	10	25	2,900
Cc_5(4)	12—17	14	29	2,600
CH(12)	8—12	9.1	17	2,300
CH(15)	9.3—11.1	10.0	19	2,600
CL(20)	9—12	10.5	18	2,400
CLL(12)	10.5—11.9	11.1	19	2,400
Ce(8)	6.5—8.5	7.7	14	2,700

表 8-3 月球物质中锶的含量

(据 L. E. 奈奎斯特，1977)

宇宙飞船	月球物质(样品数)	含量范围	平均值 (ppm)
阿波罗-11	玄武岩(低钾)(17)	146—218	175
	玄武岩(高钾)(16)	156—184	169
	月壤(3)	163—165	164
阿波罗-12	玄武岩(42)	81—186	115
	月壤(14)	127—173	153
阿波罗-17	玄武岩(33)	121—215	169
	月壤(14)	151—208	168
月球-16	玄武岩(1)	—	437
	月壤(7)	270—306	283
月球-20	月壤(6)	138—144	141

对陨石中 Sr 的含量分析的结果表明（表 8-2），在不同类型球粒陨石之间 Sr 的含量变化不大。含量最高的是 III 型碳质球粒陨石，为 14 ppm，最低的是顽火辉石球粒陨石，为 7.7 ppm。球粒陨石中的锶，大部分也是含在钙矿物中，R. O. 阿伦（Allen，1973）分析了莫德克球粒陨石（L_6），得出全岩样品锶的含量为 11ppm，单矿物斜长石中为 75 ppm，磷灰石中为 87ppm，透辉石中为 21 ppm。

在月球物质中，锶也有象陨石中一样的富集趋向（表 8-3）（例如在阿波罗-11 的玄武岩（10044 号）中，Sr 的含量为 167 ppm，而其中斜长石为 541，辉石为 62.6，不透明矿物为 29.6。在玄武岩（10062 号）中，Sr 含量为 194 ppm，则其中斜长石为 396，辉石为 64.6，不透明矿物为 41.3）。

二、内生作用中锶的地球化学

在岩石圈上部虽然锶是微量元素中丰度最大的一个元素，但它在火成岩中还是不能形成独立矿物，已知锶的独立矿物完全属于伟晶岩-气化-热液阶段的产物，而且这些矿物在数量上也很稀少，因而参与内生作用阶段的锶绝大部分是隐藏在火成岩的造岩矿物中。

K. K. 涂里干等（Turekiar，1956）曾系统研究锶在各种岩石中的分布，他分析了大约 700 个硅盐酸和 300 个碳酸岩样品，并提出有关锶在地壳中的丰度资料。

他以美国蒙大那州的静水杂岩体为例，从该岩体的斜长岩及辉长岩中分离出的斜长石，其分析结果列于表 8-4 中。

表 8-4 静水杂岩斜长石中 Ca 和 Sr 的含量

样品号	An 分子(%)	Ca(%)	Sr (ppm)	Sr/Ca
HM-5	86.1	12.4	141	1.14
HM-1	80.3	11.6	191	1.65
HM-8	79.6	11.5	196	1.70
HM-10	79.1	11.4	200	1.76
HM-9	75.4	10.9	201	1.84
HM-2	74.5	10.7	243	2.27
HM-3	62.5	9.0	270	3.00

因为该岩体从下到上斜长石成分从 An86 变到 62，锶含量的变化显然是随着钙含量下降而趋向增加，所以在岩浆分异过程中锶应当留在残余岩浆中，岩浆随着分异作用进行 Sr/Ca 比值应逐渐增加，这就决定了从残余岩浆中最后结晶的斜长石，具有最高的 Sr/Ca 比值和最低的 Ca 含量。但应当指出，在包括玄武岩在内的基性岩中，锶与钙的这种关系有时会受到各种因素的影响而显示不出来，为了说明这种现象，作者统计了 245 个玄武岩的数据，并绘成图 8-1。

在图 8-1 中只要给出一个钙含量就可以有任意一个锶含量。作者认为这无疑是由于不同岩浆源之间锶的含量有区域性的变化，而局部的差别也可能是结晶分异作用所引起，显然这是控制锶在玄武岩中含量分布的主要因素，其作用会超过锶与钙结合的因素。

如果我们将所有玄武岩中锶含量的对数值绘成直方图（8-2），则可见到锶在玄武岩中的分布非常近似于正态分布。

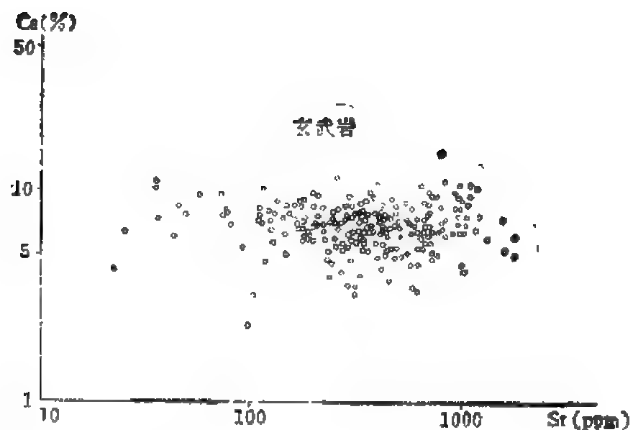


图 8-1　245 个玄武岩中锶与钙的对数含量关系的图解

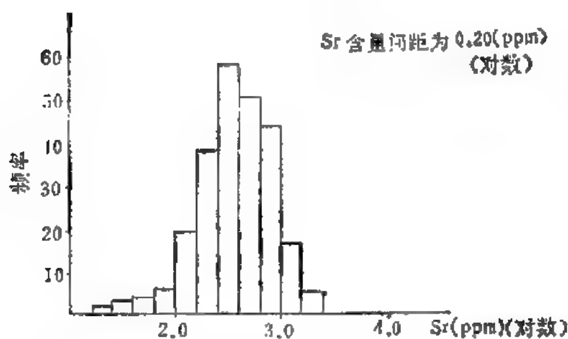


图 8-2　玄武岩中锶含量的直方图
(换算为对数值)

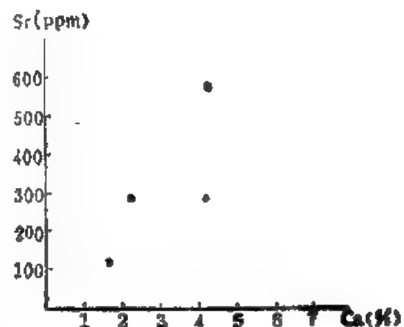


图 8-3　加拿大温哥华岛桑尼什花岗闪长岩中锶和钙的关系图

对比不同地区玄武岩中锶含量的结果表明，在大多数地区锶含量的离散程度并不大，但不同地区锶的平均值之间却有明显的差别。至于岩浆分异作用对锶含量的影响，有些地区是存在的，但有些地区则没有见到这种影响。

在花岗岩中锶的分布与玄武岩的情况相反（例如加拿大温哥华岛的桑尼什花岗闪长岩，该岩体不同岩石中锶和钙的变化如图 8-3 所示）。

图 8-3 中锶和钙的关系显然是一种正倾斜的关系，即锶含量随着钙含量的上升而增加。这就反映出玄武岩与花岗岩这两种不同岩石系列之间的基本差别。但我们要问，花岗岩中锶和钙的关系是否会象玄武岩中一样，受到岩浆源区域性差别的影响呢？为此 K. K. 涂里干又绘制了 170 个花岗岩的锶和钙的含量关系图（8-4）。

图 8-4 中大多数花岗岩的锶和钙含量具有一定的正相关关系，这种规律没有被岩浆源区域性变化所破坏，这说明花岗岩中锶与钙结合的地球化学效应，远远超过了区域性变化的效应。此外还应注意到，一般花岗岩中钙的含量愈高锶的含量也愈高。但当花岗岩中钙的含量低时，锶含量却不一定与之成简单的直线关系。

至于锶在碱性岩中的分布，据 В. И. 格拉西莫夫斯基（Герасимовский）的研究，在不同岩体的霞石正长岩中锶含量的变化范围是 0.001—0.08%（SrO）。据 W. 诺尔（Noll）的资料，霞石正长岩中锶的平均含量为 0.4%，这是一个文献中经常引用的数据，但它显

然是太高了。与其它类型的岩石比较，碱性岩中锶的含量是高的，但岩石中无论是锶的含量还是 Sr/Ca 比值都有比较大的变化，当锶含量较高时并可形成各种含锶的矿物[如叶闪石(含 SrO 为 13.43—16.76%)，异性石(含 SrO 为 0.13—1.42%)等]。

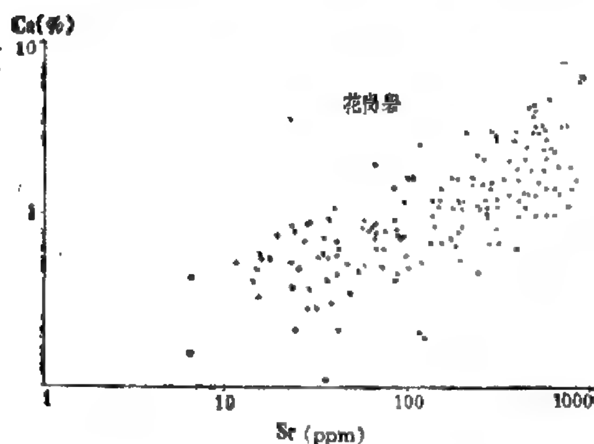


图 8-4　170 个花岗岩中锶与钙对数的含量关系图

所以在岩浆分异的过程中，从超基性开始向基性、中性岩过渡时，锶含量是逐渐增加的，到富含钙的花岗岩中锶的含量达到最大值，以后又开始下降，到伟晶岩阶段降到最低值。

在花岗伟晶岩中锶的含量是最低的。由于锶趋向集中到岩浆结晶的最晚阶段，因此到热液作用时，锶才能形成独立的矿物——菱锶矿 $SrCO_3$、天青石 $SrSO_4$ 以及一些稀有复杂的磷酸盐和碳酸盐矿物——碳酸锶铈矿、菱磷铝锶石、磷铝锶石和沸石、锶沸石，后者锶含量可达 8.5%，其它含钙的沸石亦富含锶（如菱沸石含锶 1%）。在热液矿脉中的文石、方解石、氟石中，亦可产生锶类质同象替代钙的现象(如文石和菱锶矿可类质同象形成混合晶体——钙菱锶矿。许多重晶石亦含有少量的锶。W. 诺尔发现毒重石中含锶 0.9% 左右)。

菱锶矿和天青石是热液矿脉中最重要的锶矿物，但它并不经常出现在热液矿脉中，而常见到它却是在沉积物或沉积岩中。

三、表生作用中锶的地球化学

已知火成岩中的斜长石和钾长石是锶的主要载体矿物，在镁铁硅酸盐矿物中的锶还不到长石中所含锶的 1/10。在风化作用时长石又相对比镁铁矿物稳定，而且锶的活动性又比钙小，这一切都表明在粘土矿物中锶是一个比较稳定的元素。虽然这样锶还可以形成可溶性的重碳酸盐、氯化物、硫酸盐进入到水溶液中，但与钙相比锶硫酸盐和碳酸盐的溶解度是比较小的，锶的重碳酸盐可以通过失去 CO_2 产生沉淀。然而锶还可以被带到海洋中成为海水的主要组分之一，它在海水中的含量为 13ppm。据兰卡玛的计算，火成岩中 Ca:Sr 比值为 242，海水中 Ca:Sr 比值为 30.8，这两个数值表明海水中锶的富集作用比钙强烈得多。

至于锶在沉积岩中的分布，K. K. 涂里干认为：由于受低温沉积作用的各种因素影响，几乎没有什么明显的规律性。已知锶在碎屑岩中的数量是很有限的，我们虽然未分析过砂岩和石英岩，但由于已知在一些石英中锶的含量与分析检出的下限很接近，如果石英能代表砂岩的话，那么砂岩中锶的含量可能不会超过 20ppm。在有机和无机两种碳酸盐沉积物中，锶的分布情况比较复杂，影响锶的含量变化的因素有：产生沉积物的溶液中 Sr/Ca 的比值，含锶矿物——文石和方解石的特殊类质同象作用，有机体的生命作用效应，温度

及溶液的含盐度等。此外在成岩作用和地下水作用下，沉积物中锶的含量也会发生变化。

在页岩中粘土矿物的离子交换能力，会明显地影响到锶与钙的相对浓度，因为锶的离子电位比钙小些，所以它更易于为粘土所吸附。由于自然界中的页岩多数并不是纯粹的硅酸盐质页岩，其中总是或多或少含有一些碳酸钙，因此使页岩中锶的分布情况复杂化了。

表 8-5 沉积岩中锶和钙的含量表

（据涂里千，1956）

岩 石	钙含量(%)	锶含量（ppm）	Sr/Ca × 10³
纯钙质碳酸盐	40.0	610	1.5
纯页岩	0.4	245	61.1
一般页岩	5.0	300	6.0
钙质深海沉积物	35.0	2075	5.9

表 8-5 中纯灰岩和纯页岩中的锶含量实际上只是一个理论值，或者说是石灰岩的最高值和页岩的最低值。而自然界中广泛分布的一般页岩中锶的平均含量，据 K. K. 涂里干的统计值是 300 ppm。对比纯页岩与一般页岩的锶含量其数值虽然相差并不大，但对比它们的 Sr/Ca 比值就可见到有明显的差别，一般页岩由于含有碳酸钙，从而使 Sr/Ca 比值下降到只有纯页岩的 1/10。

据 W. 诺尔的测定：德国中生代的海相石灰岩中 SrO 的含量为 500—1400ppm，而 Sr:Ca 的原子比值在 0.005—0.009 之间。在白云岩中锶的含量很低，SrO 含量几乎都低于 200ppm。如此低的 SrO 含量可能是由于原始石灰岩受到含镁溶液（如海水或其它来源的溶液）作用有关。当镁置换石灰岩中的钙时，由于锶的离子半径比钙大，会使锶更完全地被镁所替换，因此使石灰岩中的锶都被带走了。

锶可以从海水中沉淀或形成蒸发沉积物，部分锶还可以象硫酸盐一样为放射虫所吸收，构成它的甲壳。以上两种作用产生的沉积物(如方解石、白云石、石膏和钾盐等)，其中不可能有大量的锶去替代钙和钾，因为这些矿物形成的温度低，所以其替代的程度不如在岩浆结晶的高温阶段来得明显(如热液作用阶段形成的方解石中锶的含量可达 4100ppm，而沉积方解石与热液成因的方解石比较，锶含量是相当低的)。

文石和硬石膏是表生成因矿物中主要的含锶矿物。文石中锶的含量可达4%，石膏和方解石亦含有锶，对于明显含锶的石膏可称之为不纯的天青石。V. M. 戈尔德施密特从结晶化学方面观察并分析了这种现象，他指出文石的配位数为 9，而方解石的配位数是 6，很清楚与文石构造相同的只有 $SrCO_3$，所以文石与 $SrCO_3$ 有组成固体溶液的能力。而方解石构造只对离子半径不超过钙（1.06 Å）的离子才是稳定的，这就限制了锶在方解石中的分布。

在陆相和海相的植物中均含锶，而在植物的灰分中一般锶的含量并不高。但已知生长在富含锶的土壤上面的植物是可以富含锶的。它是陆相植物的微量组分，在软组织中它的含量很低，但在骨骼中锶的含量比较高，其中未发现锶替代钙的现象。许多海相动物(如珊瑚、软体动物、腕足动物)都含锶。放射虫的骨骼完全或几乎完全是由锶的硫酸盐所组成。在生物圈中锶可能是钙的伴生元素，但未发现锶有什么重要的生理作用。

四、 变质作用中锶的地球化学

在变质作用中锶含量变化比较大，甚至同一类型的变质岩中也是这样，因而计算不出有用的丰度值。在正副成因的片麻岩与角闪岩之间锶的分布没有什么系统的差别，但角闪岩中锶的分布是最均匀的，其含量范围在 150—300 ppm 之间。根据 1876 个片岩、片麻岩、角闪岩和粒变岩计算出锶的平均值是 388 ppm。这个数值与 D. M. 肖(Shaw，1976)计算的加拿大地盾变质岩中锶的平均值为 315 ppm，相差只有 20% 左右。

在一些火成岩变质形成的岩石中，锶的含量似乎与原来火成岩的年龄有关(例如太古代次火山岩的变质岩，其中锶含量就经常低于年代较晚的相应的变质岩)。锶分布还有一个主要特点，就是从一个地区到另一个地区，变质岩带的锶含量有明显的变化。对于次火山岩成因的地区，这种区域性锶含量的变化，经常被认为是由于岩浆源成分的不均匀性所引起。

对变质作用中锶的行为研究的虽不多，但某些现象表明锶还是活动的(如在副片麻岩的花岗岩化作用时，锶就趋向于减少。在气化热液作用中锶就更活跃。在玄武岩和脉岩的细碧岩化和花岗岩类的变质作用中，都经常伴随着锶的带出与再分布。在辉长岩的方柱石化作用中，锶和其它微量元素 (Mn、Ga、Ba) 一起被淋滤掉。在泥质岩石的接触变质作用中，较高的温度使锶产生更显明的带出)。

第二节 钡

一、钡的地球化学特征

钡是元素周期表第六周期第二族的元素，它为碱土金属族(除镭外)中最后一个元素，它的地球化学参数列于表 8-6 中。

表 8-6 钡的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点℃	沸点℃	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Ba	56	137.34	39	3.51	725	1638	$5p^6 6s^2$	0.9	425
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位 (伏特)			离子电位	EK 值
2+	2.174	1.98	1.34	5.21	$Ba^{2+} \rightarrow Ba$, −2.90			1.49	1.53

钡与锶在化学性质上十分相似，虽然它们与钙的性质也很接近，但在火成岩中它们的产状却有显著的区别。锶主要与钙产生类质同象，而钡则较多地与钾产生类质同象。只要对比一下这几个元素的离子半径：Ca^{2+}——1.06 Å，Sr^{2+}——1.27 Å，K^{1+}——1.33 Å，Ba^{2+}——1.43 Å，就可以知道以 Ba^{2+} 和 K^{1+} 离子进行类质同象替代最为合适，而 Ba^{2+} 要替代矿物中的 Ca^{2+} 离子就显得太大了。正是同样的原因，Ba^{2+} 也不能替代矿物中的 Mg^{2+}——0.78 Å 和 Fe^{2+}——0.83 Å。另一方面 Sr^{2+} 的半径正好位于 K^{1+} 与 Ca^{2+} 之间，Sr^{2+} 既可以替代 K^{1+} 也可以替代 Ca^{2+}，因为低浓度的锶比钡更易于分布在所有火成岩

中，而钡的分布由于不易进入钙矿物中而受到一定的限制，所以说钡的地球化学行为是比较简单的（因为在常见的阳离子中钡只能替代 K^{1+} 一个元素）。据测定在任何火成岩的钙矿物中，BaO 的含量很少有超过 100ppm 的，在大多数情况下都比这个数值低得多。

除离子半径的大小影响钡的分布外，化学键的性质也是不可忽视的因素。已知这几个元素的电负性是 Ca^{2+}1.0，Sr^{2+}1.0，Ba^{2+} 0.90，K^{1+}0.80。在对比 Ba-O，Ca-O，Sr-O，K-O 键的性质时，可见以 Ba-O 与 K-O 键比较接近，其中离子键的程度比较高，而Sr-O 则与 Ca-O 键比较接近，其中离子键的程度比较低。

据布瑞（1942）对美国科罗拉多州弗朗特山第三纪岩脉（主要是二长岩及二长安山岩）的研究表明，所有单矿物中都含钡和锶。但钡在富含钾的黑云母及基质中含量最高，这显然是 Ba^{2+} 易于替代 K^{1+} 离子的结果。而斜长石中钡的含量则比较低。在斜长石中Sr:Ba 的比值最高一般都在 5 以上，这是含钙高的矿物有利于锶而不利于钡替代引起的，这也是钡和锶的地球化学特点不同所决定的必然结果。

在自然界中形成钡长石 $Ba[Al_2Si_2O_8]$ 和钡冰长石 $(K\cdot Ba)[Al(Al,Si)Si_2O_8]$ 的机会极少。钡冰长石是正长石和钡长石的混合晶体，其连续的混合系列可自 $Or_{85}Ce_{15}$ 到 $Or_{57}Ce_{43}$ 之间。在正长石构造中 Ba^{2+} 替代 K^{1+} 就类似于斜长石中 Ca^{2+} 替代 Na^{1+} 一样。据 W. 艾格尔海特（von Engelhardt）的测定，在粗面岩的透长石中，钡含量可高达 14,400ppm。但由于钡的丰度并不高，因此要在岩浆结晶作用早期形成富钡的长石是不可能的。

此外钡还有一个特点，是它有很高的原子量（137.33），这本应有利于钡矿物在岩浆作用过程中产生重力分异，或在表生作用过程中产生次生的机械富集作用。而实际上钡矿物的分布与上述理论上的推测相反。在岩浆早期结晶作用中钡并没有大量析出，它不受岩浆重力分异作用的影响，而是随着岩浆分异过程逐渐集中到晚期阶段，主要进入到富钾的造岩矿物——钾长石及黑云母中，最后在热液阶段还可形成钡的独立矿物——重晶石。在表生作用中主要的钡矿物，由于其化学及物理的稳定性都比较差（如重晶石的硬度只有3—4），$BaSO_4$ 的溶解度虽然很低，但水中有其它电解质的存在时（如KCl、$MgCl_2$ 等）都可以大大提高 $BaSO_4$ 的溶解度，因此使得重晶石在表生带中不能产生大量的富集。

自然界中钡有 7 个稳定同位素，它们的相对丰度分别为：Ba^{130}——0.1056，Ba^{132}——0.1012，Ba^{134}——2.417，Ba^{135}——6.592，Ba^{136}——7.853，Ba^{137}——11.232，Ba^{138}——71.699%。

已知在陨石中一般比较富含轻的同位素（如布鲁德享球粒陨石中 Ba^{130} 最高达到 2.5%。在陨石和大陆岩石中 Ba 的同位素成分的差值经常是 <0.1%）。

钡在宇宙中分布的情况表明，在所有光谱级（O 和 B 级除外）的恒星中，用分光镜都可以发现钡的存在，在主要恒星的大气圈中钡的丰度似乎都很一致。A. G. W. 卡梅伦确定钡的宇宙丰度是 4.7（宇宙丰度标准：$Si = 10^6$）。

钡在陨石中的含量据 H. 普基尔特（Puchelt）的统计，42 个高铁群 CH 球粒陨石的平均值为 4.9 ppm，53 个低铁群 CL 球粒陨石的平均值为 7.2 ppm，他计算出球粒陨石中钡的丰度值为 6.3ppm。

至于无球粒陨石则以富钙的无球粒陨石富含钡，而贫钙的无球粒陨石贫于钡，但以后者的含量接近球粒陨石中钡的丰度，在非硅酸盐相陨石中（如陨硫铁中钡的含量只有<0.006—0.4 ppm，）这清楚地反映出钡应当是个亲岩元素。

在玻璃陨石中钡的含量比较高，含量范围可自 300—1,100 ppm，E. 帕罗斯（Preuss）

表 8-7　石陨石中钡的平均含量表（ppm）

（据帕罗斯，1971）

陨　石　类　型		降落的陨石	发现的陨石
Ae	顽火辉石无球粒陨石	8　(2)	
Ab	古铜辉石无球粒陨石	3.8　(3)	34.2(5)
Ap	易变辉石-斜长石无球粒陨石	30.0　(11)	
Ce_1	顽火辉石球粒陨石	8.6　(7)	
Ce_2	顽火辉石球粒陨石	5.9　(3)	
CH	高铁群（H）球粒陨石	4.9　(42)	43(33)
CL	低铁群（L）球粒陨石	7.2　(53)	47.1(42)

统计了36个玻璃陨石，其中有13个是莫尔道熔融石，得出钡的平均值为450ppm。为了探讨玻璃陨石中钡含量高的原因，有人把玻璃陨石与其它的天然玻璃-冲击玻璃联系起来考虑，如 C. C. 希纳茨勒（Schnetzler）指出 Ivory 海岸的玻璃陨石和 Bosumtwi 陨石坑的冲击玻璃中钡与稀土元素的含量是一致的，与 Bosumtwi 的千枚岩中的含量也非常接近。但泰勒(1962)则认为陨石的溅出作用不会影响到冲击玻璃和玻璃陨石中的钡含量。

月岩中钡的分布以阿波罗-12在风暴洋采集的样品为例，玄武岩中钡的含量较低，为72ppm，但角砾岩中则较高，为 420 ppm，月壤中为 586 ppm，其中最特殊的岩石是 12013 号样品，含 SiO_2 61%，K_2O_2%，Ba 为 3088ppm，这个钡含量比球粒陨石中高出 2000 倍。

二、内生作用中钡的地球化学

钡是岩石圈上部最丰富的微量元素之一，但在火成岩中钡通常不能形成独立矿物，而只是分散在造岩矿物中，它主要是在长石和云母中替代钾。此外钡亦少量进入到斜长石、辉石、角闪石中替代钙。因此人们可以设想在岩浆结晶分异过程中，最早析出的贫钾岩石（如纯橄榄岩、橄榄岩）中钡的含量应当很低。据中子活化分析的结果，纯橄榄岩中钡的含量只有 0.4 ppm，这个数值比过去应用光谱分析所得的 6ppm 的含量还要低。以后随着岩浆的演化，当首批钾矿物特别是钾长石晶出时，即可见到岩石中钡的含量迅速地增加。对于各种类型火成岩中钡的含量的变化(表 8-8)，可以对比艾格尔海特的分析结果，下列数值是同一类型深成岩与火山岩的平均值。

表 8-8　各种类型火成岩中钡的含量表

岩　石　类　型	BaO(ppm)
辉石岩与橄榄岩	3
辉长岩(包括斜长岩)与玄武岩	70*
闪长岩与安山岩	260
花岗岩与流纹岩	480
霞石正长岩与响岩	580
正长岩与粗面岩	1800
白榴石岩	1000—4000

* 在碱性辉长岩类(如碱性辉长岩与碱性玄武岩)中 BaO 的含量更高。

以上数值变化的特点是：从 BaO 含量低于 1ppm 的辉石岩和橄榄岩开始，经过辉长岩与闪长岩至花岗岩和霞石正长岩为止，BaO 含量增加到 500—600 ppm。至于正长岩、粗面岩与白榴石岩的钡含量特别高，那不可能是正常分异作用的结果，而是早期结晶的钾矿物经过进一步的富集作用形成的。因此在正常的火成岩系列中，BaO 含量随着岩石中 SiO_2 浓度增加而上升是正常的规律。I. 贝克（Baker）研究北大西洋塞特希莱纳岛的火山岩就是一例（图 8-5）。

图 8-5 中 Ba 与 SiO_2、K_2O 含量之间基本上是呈正比例的关系。应当指出：锶的含量变化有时也有同样的趋势。

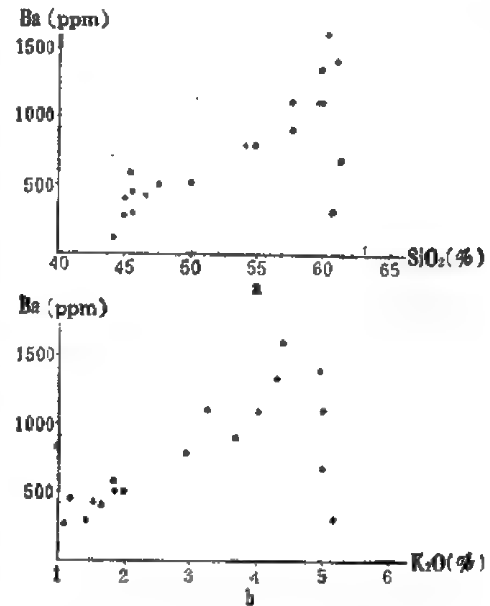


图 8-5　大西洋塞特希莱纳岛火山岩分异系列中钡与硅、钾含量关系图

M. 普林兹（Prinz）在关于玄武岩的微量元素研究中，得出玄武岩中钡的算术平均值为 303 ppm，几何平均值为 220 ppm（253 个样品的平均值）。他还发现相同类型的岩石中钡的含量可以差别很大，而不同类型的岩石中钡的含量有时又很相近，这表明在玄武岩浆中钡的原始含量是有差别的，这种差别的原因可归纳为不同程度的局部融熔作用，地幔的不均匀性及不同性质围岩的反应等。

在花岗岩中以高钙花岗岩（如花岗闪长岩和石英闪长岩）的钡含量比较高，它们的平均值为 873 ppm，在特殊地区钡的含量可以有较大的变化。而低钙的花岗岩（如花岗岩和石英二长岩），其中的钡含量一般变化比较大，这可能与岩浆源及岩石形成时受某些作用影响所致（如交代作用就可以改变花岗岩中钡的含量）。根据 28 个地区花岗岩的统计，钡的平均含量为 732 ppm。在不同花岗岩之间钡的含量尽管有较大的差别，但在同岩体的内部钡的含量变化并不大。

花岗岩类的喷出岩中钡的含量比侵入岩高，其平均值为 1127 ppm。但单独的石英安粗岩比石英二长岩的平均值低得多。

中性岩象正长岩和粗面岩都是富含钡的岩石，正长岩中钡的平均含量为 2.753ppm，而它的喷出岩只有 1.117ppm，据 K. K. 涂里干的计算，中性岩的平均值为 1.600ppm。

在岩浆成因的伟晶岩中，钡的含量通常比在围岩（岩浆岩或变质岩）中低一些，这个特征在钡的主要载体矿物——长石及云母中表现得很清楚。K. S. 海厄（Heier）对南部非洲诺威吉寒武纪基底杂岩的的碱性长石研究的结果表明，因为钾长石中钡的含量随着分异程度增加而下降，该处多数伟晶岩的钾长石中钡的含量，经常低于周围花岗岩中钾长石的钡含量。所以他们指出：为了判别岩浆的分异程度，研究长石中 Ba/Rb 比值的重要性。因为 Rb 比 Ba 更难进人钾长石中，所以 Rb 在结晶作用时被继续留在残余熔融体内，这使得伟晶岩中具有很高的铷含量和很低的 Ba/Rb 比值。

但在小型的伟晶岩中钡的行为就不一样，因为这种伟晶岩有时可以是变质成因的（例如在挪威尤斯蒂地区斜长石片麻岩中的小型伟晶岩，就有较高的钡含量）。B. 希特琼

(Hitchon) 研究了苏格兰三个变质杂岩体中的伟晶岩，尽管有二个杂岩体的伟晶岩与围岩之间钡的含量的关系是常见的。但第三个变质杂岩体的伟晶岩中，几乎所有矿物都明显富含钡，它们是微斜长石 3785 ppm，条纹长石 5620 ppm，奥长石 365 ppm，黑云母的 4 个样品分别为 900、760、1100 和 2320 ppm。 在这个伟晶岩中个别矿物的钡含量有向岩体中心增加的现象，这可能是该地区的交代作用使钡最后集中到伟晶岩矿物中的缘故。

交代作用使钡发生富集的另一例子，是 R. 艾默曼(Emmermann)研究德国亚布特尔花岗岩，发现有大规模的交代作用使钡进入到岩体中的证据。其中有两种产状不同的钾长石，一种是钾长石巨晶，钡的平均含量达 4600 ppm，它是晚期岩浆阶段由富含钡的液体交代形成。另一种是基质中钾长石中的钡含量为 1600 ppm，它是岩浆结晶的产物。

在大不列颠北部的彭奈因矿田，发现云英岩化作用使花岗岩中的钡被带出；在花岗岩中钡的含量为 430 ppm 和 250 ppm，而蚀变后岩石中钡的含量下降到 160 ppm 和 105ppm。

在热液阶段形成的钡矿物有重晶石$BaSO_4$、毒重石$BaCO_3$、钡冰长石、硅钡铍矿、沸石等。

热水溶液可以从围岩中提取钡，这是由于钾的关系才使钡能被富集到溶液中(就象由于钠的关系使溶液中富含钙一样)。 因此在钡长石-钾长石系列以及钙长石-钠长石系列中，具有高熔点的组分都被选作分解的对象。与花岗岩相比云英岩中的钡含量就比较低，这表明钡易于被含氟的气体和溶液转移并集中到热液矿脉中，最后形成含氟石-重晶石矿脉。

由于离子大小不同，因此钡不能参与到热液的钙矿物中，不会因替代了钙而形成钡的独立矿物。W. 艾格尔海特认为热液氟石中钡的含量最多只有 18ppm，在方解石和文石中为 27—90 ppm，而在菱锶矿中钡的含量则可达到 2700—9000 ppm。 含钡的文石或碳酸钙钡矿和斜钡钙石是钡和钙的复盐，钡并没有结合到文石的构造中。

三、表生作用中钡的地球化学

火成岩中含钡的载体矿物——钾长石和黑云母等，在表生带中都是易于被分解的矿物，使钡能迅速地参加到表生循环的作用中。因为已知钡可形成重碳酸盐、氯化物和硫酸盐，但钡硫酸盐的溶解度很低，所以溶解在风化溶液中的钡，当溶液因蒸发或受石灰岩的中和作用时，或由于溶液中硫酸盐阴离子浓度增加，都可以使硫酸钡首先产生沉淀。因此钡在地表水中并不重要，而且含量变化也很大。在河水中钡的平均值只有 45ppb。J. 布朗(Brown，1962) 在阿拉斯加发现，钡在河水中的含量变化与河水补给地区的岩石组分有关，他观察到补给区为砂岩和板岩时，河水中钡的含量最高，补给区为花岗岩时，钡较低，补给区为石英岩时，河水中钡的含量最低。

因在水中的钡极易为水解沉积物所吸附，故被转移到海水中的钡，往往在近海地区即为水解沉积物所吸附，只有少量的钡能进入到深海区，据计算海水中钡的平均含量只有 20 ppb。

在大西洋水中钡的含量一般比太平洋低些，在多数情况下表层水又比深层水低。在太平洋赤道的海水中钡的含量向深处增加，引起这类变化的原因可能是海水表层的生物活动吸收了大量的钡，生物死亡后钡则随着有机物集中到海洋的深处。钡在海洋深处的这种分布特点与镭很相似。

人们对海洋现代沉积物的研究,证实了深海粘土中的钡比页岩中丰富。K. H. 魏德波尔发现,大西洋粘土（含钡 750ppm）与太平洋粘土(含钡 4000ppm)有一定的差别。由于这两个海洋中钡的沉积速度是大致相同的，因此他设想这种差别可能是太平洋碎屑物集中的速度比较低所引起。

在生物活动频繁的地区,深海沉积物富含钡显然与生物沉积作用有关,但在海岭地区与生物活动无关的深海沉积物,其中钡的来源问题仍有待于进一步的讨论(如是否有火山喷发提供钡的来源的可能)。

在深海的碳酸盐及有孔虫软泥中，钡的含量只有 10—30 ppm，在碳酸盐沉积物中的钡不是与硫酸钡就是与氧化锰有关,在所有海洋底部都广泛分布有锰结核,其中钡的含量最高可达 20000 ppm。在太平洋、大西洋和印度洋锰结核中钡的含量分别为 4500、5200、3700ppm，在结核中的钡不是吸附在酸性可溶的化合物(沸石)中,就是形成重晶石。

纯石英砂岩中钡的含量是很低的，但由于多数砂岩都含有相当数量的长石或云母，使得砂岩中钡的含量可以有较大的变化（5—900ppm）。目前一般采用钡的含量是 316 ppm。

在页岩中钡的平均含量为 546ppm，由于使钡结合到页岩中的方式比较复杂,因此钡的含量也会有很大的变化（10—5000ppm)。已知页岩从陆相向海相过渡钡的含量有增加的趋向,黑色页岩经常比一般页岩富含钡,这表明钡的含量与有机质有成因上的联系。

石灰岩中钡的含量之所以低,W.艾格尔海特认为：部分原因是因为当石灰岩形成时，钡的数量已不足产生沉积，此外在低温条件下钡与钙亦难于产生类质同象的替代。所以石灰岩中所含的钡有一部分应当是由泥质混合物所带来。

当海水蒸发时钡可产生重晶石沉淀,它通常分散产于钙碳酸盐岩石中,当成岩作用时还可产生局部的富集作用。钡象锶一样可集中到硬石膏中,在石膏中的机会较少。

已知在动物和植物中都能使钡产生富集,但尚未证实钡是动植物生理上必需的元素。钡对植物有中等的毒性,对动物有微毒。

H. J. M. 鲍温（Bowen，1966）计算了生物对钡的富集系数,他以新鲜有机物中钡的含量 ppm/海水中的钡含量 ppm，表示钡的富集程度（如浮游生物和褐藻的富集系数分别为 120 和 260)。

在大不列颠海岸藻类的灰中钡的含量达到 900 ppm，这些含量有季节性的变化。

在动物中含碳酸钙或氧化硅的原生动物骨骼和甲壳,含钡量达到 270 ppm，它们是深海抱球虫软泥和放射虫软泥中钡的源泉。在软体动物的甲壳中钡的含量为<1—90 ppm。K. K. 涂里干研究现代和石化的甲壳时,发现石化的甲壳比现代的富含钡,他认为是成岩作用可以大大地改变微量元素的原始组分所致。

四、变质作用中钡的地球化学

在变质岩中钡的含量甚至在同一类型的岩石中也有很大的变化，因而得不到变质岩中钡丰度的有用数据。A. 朗克（Lonka，1967）研究了芬兰前寒武纪千枚岩中的钡，他认为在轻度与深度变质的千枚岩之间,钡的含量并没有差别,在 174 个样品中钡的含量为 90—1500 ppm，平均值为 552 ppm。

而恩格尔(1958)对副片麻岩的前进变质作用和花岗岩化作用的研究结果，认为钡的含量会随着变质程度的增加而上升（如正常片麻岩中钡的含量为 610 ppm，到花岗岩化片麻岩则增加为 980ppm)。

夕卡岩化作用过程也会引起钡的移动，R. A. 海盖宰(Higazy，1952)观察到钡的含量从变闪长岩中为 90ppm、黑云母变闪长岩中为 270ppm 增加到黑云母夕卡岩中为910ppm，以后又产生明显的下降，到铁黑云母夕卡岩中为 720 ppm 和绿泥石夕卡岩中为 270ppm。

第三节 镉

镉位于第五周期第二族(锌副族)中，介于银和铟之间，它发现于 1817 年，自二十世纪起获得应用。

一、镉的地球化学特征

镉具有偶次的原子结构，其电子构型为 $4d^{10}5s^2$，可见在 N 电子层上除 $4f$ 轨道以外，已全部被填满，它有偶次的原子序数、偶次的电价、大多数同位素也是偶次的，但它却是一个极为分散的化学元素。镉易失掉 2 价电子成 2＋价离子，它的离子有对称的结构，属于钯型的稳定离子，与 Cu、Ag、Au 相似，电离势较高，不易氧化。在外电子层中，$4f$ 轨道上未被填满的中性原子的特点是具有强的主极化能力，能引起强变形离子——硫、碘产生染色。

镉是典型的亲铜元素，在戈尔德施密特的原子容积曲线上，它位于第四凹陷的上升曲线上。它的特点是自然稳定同位素多，在质量数为 106 和 116 之间有 8 个稳定同位素(其中 6 个都是偶次的同位素)。这些同位素的相对丰度如表 8-9。

表 8-9 镉的稳定同位素

质量数	相对丰度(%)	质量数	相对丰度(%)
106	1.22	112	24.07
108	0.88	113	12.26
110	12.39	114	28.86
111	12.75	116	7.58

镉的主要地球化学参数如表 8-10。

表 8-10 镉的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Cd	48	112.40	13.1	8.642	321.03	765	$4d^{10}5s^2$	1.7	0.2
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
2+	1.490	1.48	0.97(+2) 1.14(+1)	8.991	$Cd^{2+} \longrightarrow Cd$，−0.4026			2.06(+2)	2.08(+2)

由于镉的性质在很多方面与锌相似，因此在自然界中有着共同的地球化学行为。它

的活动紧密地跟随锌，但镉比锌具更强的亲硫性质，在化学性质上镉的碱性程度比锌稍强，同时锌、镉的离子半径不同(镉较锌为大)；类质同象关系上有差别，正是由于化学及结晶化学性质上的这些差异，而导致 Zn、Cd 在地球化学活动历史中的一定分离。

由于镉和锌的结晶化学性质，在氧化物及硫化物中有显著的不同，CdS 与 ZnS 相同，为闪锌矿型，四面体配位；但 CdO 为氯化钠型，配位数为 6，ZnO 则仍是四面体配位，因此当锌与硫化合时，这时锌与镉共生，而与氧化合时则同镉分离。

由于镉与锌一样都是亲硫元素，但又是相当亲石的元素，因此镉可同时进入氧矿物及硫的化合物中，在硫化物中镉主要进入于锌约硫化物内；在氧矿物中镉则存在于钙及锰的矿物内。

因镉在地壳中的低含量和其高度分散性，故不易形成独立矿物，特别是在地质作用的早期相中，它不能形成独立矿物，只是在晚期的热液阶段，镉开始可产生某些富集。

已知目前在自然界中仅仅有四个镉的矿物，即硫镉矿 CdS、菱镉矿 $CdCO_3$、方镉矿 CdO、硒镉矿 CdSe，它们多是矿床氧化带的产物，而且比较稀少，不形成重要的工业堆积，一般只是具有矿物学上的意义。

在大多数场合下，镉是以类质同象状态置换其它相应离子而存在于各种含镉的矿物之中，硫化物的闪锌矿积累有最多的资料，其含镉量可以高达 1.85%，但通常多在 0.1—0.5% 之间。一般造岩单矿物内镉的含量均不高。

镉是一个分布相当稀少和十分分散的元素。镉的宇宙丰度，根据修斯和尤瑞的资料为 0.89($Si = 10^6$)，与卡梅伦的数据相同；而阿仑斯和泰勒定为 0.14；维诺格拉多夫和高尔斯则分别定为 0.11 和 0.12。

太阳大气中被确定的镉含量为 0.016ppm。已知在陨石各相中镉的含量如表 8-11。

表 8-11　陨石中镉的含量（ppm）

（据诺达克和戈尔德施密特等）

元素	硅酸盐相	铁 镍 相	硫化物相	平均
镉	1.6	8	30	2.4

施米特等（1963）研究了七个铁陨石中的镉，其含量从 ≤0.04—0.056 ppm，平均为 0.027±0.012ppm；四个铁石陨石给出的镉的含量为<0.004—0.056 ppm。

由不多的数据可以看出，镉明显地富集于陨硫铁相中，显示其很强的亲硫性质。同时陨石中镉含量的平均值大于地壳中的平均含量。

由于镉在自然界中极为分散，含量很低，因此镉的克拉克值尚不够准确，目前多数研究者给出的镉的克拉克值为 0.2ppm，但伊万诺夫（1964）的资料仍仅 0.11 ppm。由地壳经地幔向地核方向，镉的含量是趋向于增高的。

二、内生作用中镉的地球化学

在内生作用过程中，镉在很大程度上是重复着锌的地球化学历史。在岩浆形成体中镉与锌一样，其含量是很低微的。镉在主要岩浆岩类型中的平均含量如表 8-12。

表 8-12 主要类型岩浆岩中的平均含量（ppm）

元素	超基性岩		基性岩		中性岩		酸性岩		
	(涂和魏)	(维)	(涂和魏)	(维)	正长岩(涂和魏)	闪长岩(维)	富钙(涂和魏)	贫钙(涂和魏)	花岗岩等(维)
镉	0.n	0.05	0.22	0.19	0.13	—	0.13	0.13	0.1
Zn/Cd	—	600	477	684	1000	—	461	300	600

由表 8-12 可见，镉实际上在岩浆作用中没有发生任何富集，只是少量地与钙伴生而分散到含钙的矿物之中。由于镉离子以类质同象方式置换钙，因此它乃存在于岩浆岩的长石、辉石和磷灰石等矿物中。造岩矿物中镉的含量如表 8-13 所列。

表 8-13 某些造岩矿物中的镉

矿物名称	产地	Cd(ppm)	作者
斜长石	格陵兰	0.14, 0.15	文森特及毕里费尔德，1960
钠长石	NBS-99 标样	0.016	瓦勒尔，1968
黑云石	北尼日里亚	0.16—4.8（平均 1.51）	布特勒及汤普逊，1968
钠闪石	北尼日里亚	0.88—5.8（平均 2.17）	布特勒及汤普逊，1967
辉石	格陵兰	0.42, 0.44	文森特及毕里费尔德，1960
橄榄石	格陵兰	0.37	文森特及毕里费尔德，1960
钛磁铁矿	格陵兰	0.28, 0.31	文森特及毕里费尔德，1960
钛铁矿	格陵兰	0.12, 0.12, 0.14	文森特及毕里费尔德，1960
磷灰石	格陵兰	0.14, 0.15	文森特及毕里费尔德，1960

现有的结果都表明，在辉长岩类岩石中镉的绝对含量同锌一样比在花岗岩类岩石中要稍高一些，Zn 与 Cd 的比值在岩浆岩中变化幅度不大，大致变化于 300—1000 之间；而且由于镉的离子半径稍大于锌，因此 Zn/Cd 比值（根据同一作者的资料）在酸性岩中照例较基性岩为低，它可作为岩浆演化的地球化学指示剂。

许多研究者报道，在花岗伟晶岩中镉的发生明显富集，在锰、铁的铌钽酸盐、钇矿物和钙矿物中均富含镉，含量可达 0.001%。在一些含锡伟晶岩中的闪锌矿和方铅矿内有时含镉很高，达 0.0*n*%，表现出在有硫化物结晶的时候，它很容易进入到硫化物晶格中。

在岩浆期后作用的所有高温热液矿床中，除铅锌矿化以外，其它（如钨锡）矿床的闪锌矿内虽然镉也发生一定程度的富集，但总的来说镉均未进行显著的集中。

实际上差不多全部含于岩浆中的镉都被迁移聚集于残余的硫化物的热水溶液中。在热液亲硫结晶作用时，镉是主要的元素之一，它的地球化学行为首先与锌密切相关，并进入于所形成的闪锌矿的成分之中。因为镉同铅在主要地球化学参数上的差异，所以镉进入方铅矿晶格中的可能性较进入闪锌矿的可能性要低得多。镉的四面体共价半径及构造类型与锌相类似，且含量低微，类质同象有利，镉不形成自己的独立矿物。

热液成因的闪锌矿是镉的工业矿物，在所有研究过的闪锌矿中几乎无例外地都发现有镉的存在（含镉最富的闪锌矿变种称镉闪锌矿）。在闪锌矿中 Zn/Cd 比值根据戈尔德施密特的资料为 300—100，比在岩石中有显著地增高，说明镉较锌更多地富集于硫化物中。

多金属矿床的闪锌矿，是镉的主要集中场所，通常认为镉含量与闪锌矿的形成温度有关。一般是在中温或低温条件下形成的闪锌矿中镉的含量最高，高温形成的闪锌矿中含

镉最低；同时镉的含量与闪锌矿的颜色也相关。杨敏之曾得出如下结果(表 8-14)。

表 8-14　不同形成温度和不同颜色的闪锌矿中镉的含量

形成温度	颜色	矿　物	镉含量 (ppm)
高温	黑色	富铁闪锌矿	900－1700
中温	红褐色	闪锌矿	790—5000
低温	黄白色	闪锌矿	1500－7600

由于闪锌矿中的 Zn/Cd 比值由高温向低温有逐渐变小的趋势,因此利用镉在闪锌矿中的含量及其与锌的比值,可作为鉴定热液矿床形成时的温度及其物理化学条件的标志。

因为镉与锌相比,具有较低的能量系数和大的离子半径,镉之进入闪锌矿，减低晶格的自由能,所以镉富集于晚期低温的闪锌矿中,并较闪锌矿更晚晶出。事实上，比较致密细晶的近似胶体结构的闪锌矿变种，含镉量显著超过粗晶的闪锌矿变种。不仅在晚期形成的闪锌矿中比较富于含镉,同样晚期的纤锌矿也明显含镉较高。

在热液作用中,镉除与锌有着紧密的联系外,也存在于铅、铜等某些矿物中。诺达克曾指出,除方铅矿外，在热液成因的硒化铅和碲化铅中也各含 300 与 10 ppm 的镉，其它象黄铜矿、硫砷铜矿、黝铜矿以及锗石之类的热液四面体硫化物与含硫盐中均含有镉。一般说来,镉较锌更倾向进入于含硫盐的矿物晶格之中,这一方面可能是由于含硫盐多形成于热液的较低温阶段，这时在溶液中镉比锌相对地富集；另一方面因在含硫盐形成时，AsS_4^{3-}、SbS_3^{3-} 等酸根离子需要较碱性的离子,故在这方面镉比锌碱性程度更强一些。

对不同金属矿床类型的闪锌矿来说,镉的富集系数如图 8-6 所示。

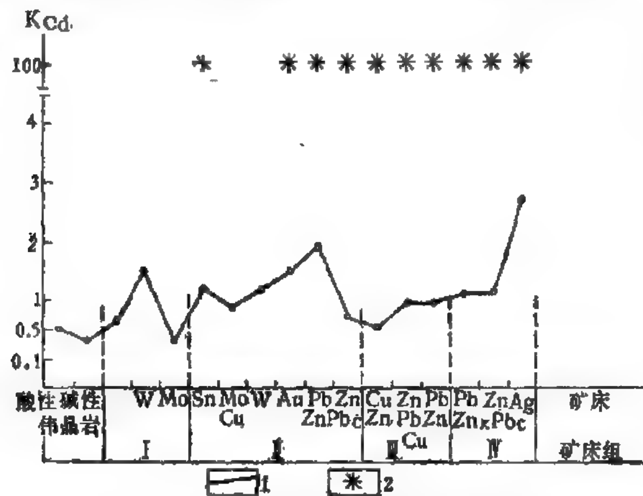


图 8-6　不同金属矿床类型闪锌矿中镉的富集系数
(B. B. 伊万诺夫，1966)

I——高温交代体和石英脉； II——硅酸盐硫化物高温矿床；III——含铁硫化物中温矿床； IV——碳酸盐-重晶石-萤石-硫化物低温矿床　1——闪锌矿； 2——镉的独立矿物； K——在碳酸盐岩石中； C——在硅酸盐岩石中

必须强调指出的是：上图对热液矿床来说,因为镉和银的共生是最为典型的,所以镉铜银的共生组合可视作镉的矿石而给予特别的注意，现有各种低温矿床闪锌矿的含镉性

研究资料表明，富含银矿床中的闪锌矿内镉的含量是最高的（平均将近7000—8000 ppm，富集系数平均不小于2.7）。其它低温矿床中镉的含量是很低的（如锑-汞矿石的辰砂中镉的含量变化于2.3—150 ppm，在辉锑矿和砷矿物中通常没有镉的存在）。

在结束内生作用中镉的地球化学讨论时，关于镉在内生作用的分布概况可引出它在不同矿床类型闪锌矿中的平均含量（表8-15）。

表8-15　各种内生矿床类型闪锌矿中镉的平均含量

矿床类型	Cd(%)	在闪锌矿平衡表中各类型所占比例(%)	平均估量
黄铁矿-多金属矿床	0.25	25	0.0625
黄铁矿型铜-锌矿床	0.22	20	0.0440
硅酸盐岩石中铅-锌矿床	0.29	15	0.0435
不同程度蚀变的(夕卡岩化)碳酸盐岩石中铅锌矿床	0.50	15	0.0750
碳酸盐中远温铅锌矿床	0.33	20	0.0660
锡石-硅酸盐硫化物矿床	0.34	5.0	0.0170
铜-钼矿床	0.24	<1.0	—
磁铁矿夕卡岩	0.18		
稀有金属云英岩	0.29		
花岗伟晶岩	0.15		
碱性伟晶岩	0.11		
闪锌矿中平均	—	100	0.30

镉在内生矿床的这种分布，目前尚很难说清楚究竟同何相关。无疑地，矿床的成矿物质来源、区域地球化学特征以及成矿作用的具体条件等因素均起着制约作用。

三、表生作用中镉的地球化学

在地表风化条件下，镉同锌仍有着很近似的地球化学性质，但镉表现得更稳定些，氧化较慢，而且更不易活动，较快地进行沉淀。

在氧化不强的环境下，含镉的主要矿物——闪锌矿可被迅速氧化溶解，而镉则还可以作为硫化物（CdS）残留下来或形成次生的CdS呈薄膜状存在于闪锌矿等硫化物矿物表面（$Cd^{2+}+S+2e^{-}=CdS\ E^0=0.31$伏特）。在强烈的氧化条件下，镉则形成象CdO与$CdCO_3$之类的氧化矿物，并能氧化成$CdSO_4$而进入于水溶液中。$CdSO_4$与$ZnSO_4$有相同的溶解度，且由于镉具有较大的离子半径和较低的能量系数，而可在水溶液中进行搬运，能长期停留在水溶液中，只有在强碱性环境(即当$pH>10$)时，开始发生沉淀。

但镉的迁移可能性仍极有限，因为镉具有强的主极化能力，所以能被土壤的胶体溶液强烈吸附，以致使它不能迁至海中。可以想象，镉在粘土质沉积岩中的平均含量要较岩浆岩中大得多，另一方面也较在砂岩和碳酸盐质岩石中为大。镉在主要类型沉积岩中的平均含量如表8-16。

同锌一样，镉的沉淀主要是通过碳酸盐的形式，在表生条件下，因为碳酸的作用，镉可形成菱镉矿（$CdCO_3$），它比$ZnCO_3$的溶解度低，所以镉的碳酸盐较锌的碳酸盐先沉淀下来。因$CdCO_3$与$ZnCO_3$、$FeCO_3$、$MnCO_3$有类似的化学和结晶化学性质，形成条件

也基本相同，故在氧化带中它们常紧密共生。

应指出的是，在氧化带的 $ZnCO_3$ 内也经常富含镉，苏联某地的菱锌矿中镉的含量为 0.82—1.60%，平均达 1.13%，这里 Zn/Cd 比值上升到 57:1，表明镉更加富集。

与锌相似，镉在表生带中被固定的方式除碳酸盐外，还有 CdS 沉淀及吸附状态，这两种方式都较锌表现强烈。

表 8-16 主要类型沉积岩中镉的丰度（ppm）

元素	粘土（涂和魏）	页岩（涂和魏）	砂岩（涂和魏）	碳酸盐（涂和魏）	深海沉积碳酸盐（涂和魏）	页岩+粘土（维）
镉	0.42	0.30	0.0n	0.035	0.0n	0.30

由于镉在酸性溶液中（即当 pH 值等于或小于 5 时表现很活泼），因此在硫化矿床的氧化带中镉可与锌一起形成次生的分散晕，可作为含镉的原生金属矿床的地球化学找矿标志。

现知锌是海水中最富的重金属之一，而镉则极为低微。穆林和瑞莱（1954、1956）报道，爱尔兰海和英吉利海峡 37 个表层的海水样品中镉的平均浓度为 0.11ppb，取决于样品来源和季节而变化于 0.024—0.25 ppb 之间。三个取自日本的样品得到镉的含量为 0.08—0.17 ppb。塞尔维（1967）测定美国加州 72 个泉水中的镉的含量，最高含量为 20ppb，平均为 8 ppb。河、湖水中镉的含量资料很少。

正如其它亲铜元素一样，镉在沉积过程中主要富集于还原环境，现知在还原条件下形成的页岩（如含铜页岩）是比较富镉的，主要与沉积的锌的硫化物相关。沥青质页岩中镉的含量可超过克拉克值 300—2000 倍。镉也是煤灰中富集的元素之一，其含最可达数十 ppm。

在生物圈中，过去对镉的作用研究得很不够。据报道，某些海生动物的干物质中含有 0.03—11ppm 的镉，含量最高的是水母。人的肾脏中曾发现镉的最高含量（达 1000 ppm 以上），血液、血浆和血清中都有镉的存在。

近年环境地球化学的研究还得知，镉对于人体来说如同铅一样是有毒元素，对植物也有毒害作用，含有镉的废水排入农田能造成稻秧枯死，即使能成活，植物吸收镉积聚在粮食里，人吃了也会中毒。总之，对于有机体来说，镉的化合物较同等含量的锌的化合物更为有毒。因镉是对人类危害较大的元素之一，故应重视和加强对镉污染防治途径的研究。

表 8-17 变质岩中的镉

岩石名称	产地	Cd(ppm)	资料来源
榴辉岩(2)*	南部非洲	0.04, 0.04	布鲁克斯及阿伦斯，1961
榴辉岩(2)	南部非洲	0.02, 0.04	布鲁克斯及阿伦斯，1961
榴辉岩	南部非洲	0.026	施米特等，1963
榴辉岩	澳大利亚	0.24	施米特等，1963
石榴子石片岩	塔斯马尼亚	1	斯穆则等，1955
斑白片麻岩(2)	南极	0.12, 0.16	布鲁克斯等，1960

* 括弧内为样品数。

四、变质作用中镉的地球化学

变质岩中镉的含量仅有少量的资料（表 8-17)。

有关变质反应中镉的地球化学行为，目前尚不清楚。

第四节 镓*

镓是在 1875 年用光谱分析闪锌矿时所发现的，但是早在 1869 年门捷列夫就利用周期表预报过镓的存在，当时曾取名为“类铝”，

镓位于周期表第四(氪)周期第三族中，在水平的系列上，它的左侧为锌，右侧为锗。近代工业和技术的发展，在很多部门已找到了镓的新用途，特别是由于它是仅次于硅和锗占第三位半导体金属，因此其年产量和消费量都正在逐年迅速增加。

一、镓的地球化学特征

在自然界中，已知镓有两个稳定同位素，即 A69 和 A71，它们的相对丰度分别为：$Ga^{69} = 60.5\%$；$Ga^{71} = 39.5\%$。

镓属于典型的铜型离子，其电子构型如表 8-18。

表 8-18 镓及与其相近似元素的电子构型

层	亚层	Al	Fe	Zn	Ga
K	1*s*	2	2	2	2
L	2*s*	2	2	2	2
	2*p*	6	6	6	6
M	3*s*	2	2	2	2
	3*p*	1	6	6	6
	3*d*		6	10	10
N	4*s*		2	2	2
	4*p*				1

从上表可以看出，镓原子与锌具有类似的电子层结构，从而决定了它的亲铜性质；同时镓的 3 价价电子分布在外部电子层，这一点表现与铝很类似；此外，在镓的地球化学历史中铁也具有一定意义，铁因具有不固定的价态，在不同条件下作为 2 价或 3 价的离子与 Al 和 Zn 相伴存，从而对镓在地壳中的迁移和分布产生影响。

镓的主要地球化学参数如表 8-19。

在结晶化学性质上，镓接近于 Zn、Al 和 Fe^{3+} 的性质，因而使得镓具有亲硫、亲石和亲铁的三重地球化学性质，使它广泛地参加于各种地质作用中。镓同铝、锌、铁等元素(特别是铝)在化学及结晶化学性质上的近似性，决定了它们的紧密共生关系，岩石圈中绝大部分的镓都是隐藏在各种不同成因的大量含铝矿物之中，特别是铝硅酸盐及其它铝的化合物内。此外，镓也有可能类质同象地置换 Fe^{3+}(0.64 Å)、Cr^{3+} (0.63 Å)、Ti^{4+}(0.68 Å)

* 参见 刘英俊，1975，某些不同岩石类型中镓的地球化学特征，《全国稀有元素地质会议文集》。

表 8-19 镓的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米^3/克原子)	原子密度(克/厘米^3)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Ga	31	69.72	11.8	5.904	29.78	2403	$4s^24p^1$	1.6	15
地球化学电价	**原子半径[Å(12配位)]**	**共价半径(Å)**	**离子半径[Å(6配位)]**	**电离势(电子伏特)**	**还原电位(伏特)**			**离子电位**	**EK 值**
1+,2+,3+	1.221	1.26	0.81(+1) 0.62(+3)	6	$Ga^{3+} \longrightarrow Ga$, −0.560			4.84(+3)	5.41(+3)

等,同时镓类似铝,还能替代 Si 于硅氧四面体中。许多硫化物内均发现有镓，基本上是存在于闪锌矿中,镓的进入闪锌矿晶格，目前认为可能是 Ga_2S_3 和 ZnS 类质同象的结果。

由于镓同铝等的性质相似,因此镓是个极为分散的元素,到目前为止，仅仅知道有两个镓的独立矿物——Gallite $CuGaS_2$ 和 Soehngeite $Ga(OH)_3$，且只发现于西南非和中非的两个矿床中,其它产地尚未见报道,二者仅有矿物学上的意义。

因为应用的 Ga(I) 谱线是混杂的,所以镓的太阳丰度的计算是困难的。根据修斯和尤瑞(1956)提出镓的宇宙丰度值(相对于 10^6 Si 原子)为 11。一些作者估算镓的太阳丰度与在球粒陨石中的丰度是相似的。

近年来对陨石中的镓进行了较多的研究，它在陨石中很容易被检出，无论在石陨石、铁石陨石和铁陨石中都可发现镓的存在，测定的结果综合列于表 8-20。

表 8-20 陨石中镓的含量

(据巴顿等，1972)

	类别	分析数	Ga(ppm) 变化范围	Ga(ppm) 平均
石陨石	Aor	2	0.9—1.1	1.0
	Ap	3	1.7—2.6	2.0
	Ce_1 和 Ce_2	6	11.9—19.1	15.4
	CH	17	4.0—6.8	5.4
	CL	43	4.2—8.6	5.5
	CLL	2	4.6—5	4.8
	CHL	8	5.0—10.6	7.9
	Cc_1	2	10.7—12.9	11.8
	Cc_2	4	4.7—9.6	7.9
	未分类	1		4.0
铁石陨石	P	6	14—24	21
	M	1		7
铁陨石	Ogg	12	6.3—96	61
	Og	21	20—94	67
	Om	77	1.7—87	25
	Of	34	1.6—84	15
	Off	13	2.4—87	30
	H	34	0.7—87	52
	D	24	0.2—46	7
	其它	7	<2—51	

在硫化物相中，镓的含量（<0.5ppm）明显少于上列数值，说明镓在还原条件下具强亲铁性(可能因镓在化学上易还原成金属状之故)，亲硫性不明显，这与地壳条件的情况不同，后者镓表现强烈的亲硫性和亲石性。对玻璃陨石中镓的测定表明，镓的含量以及 Ga/Al 比值都与大陆物质十分相似。

月球物质中镓的含量，根据不同研究者的报道，多在 2.4—6.1 ppm 之间，其中尤以 4·*n*ppm 为多，表明较地壳中镓的平均含量为低，而与地幔中的镓含量可能大致相当。

镓在地壳中的克拉克值，随着分析测定方法的改进而逐年有所提高，目前多数研究者定为 15 ppm（某些作者的数值还略高于 15 ppm，而为 17—19 ppm），说明镓的克拉克值不是很低，较 W、Sn、Mo、Be、Sb、Hg 等元素的克拉克值都要高得多。之所以对它有“稀有”的概念，主要是因为它在地壳中呈分散状态存在，不形成任何较大的集中之故。

二、内生作用中镓的地球化学

镓在自然作用过程中的地球化学行为，主要表现为两方面，在岩浆作用、伟晶作用、气成-热液作用及表生、变质作用中，镓都是作为典型的亲石元素紧密地与 Al（某种程度上与 Fe^{3+}）相关，而在热液作用中则主要作为与 Zn 相关的典型的亲硫元素。

表 8-21　不同岩浆岩类型中镓的丰度（ppm）

岩石类型	涂里干和魏德波尔(1961)	维诺格拉多夫(1962)	鲍里森诺克(1959)	我国初步资料(1975)
超基性岩	1.5	2	2	<5
基性岩	17	18	15	>15
中性岩	—	20	16	19
酸性岩	17	20	19	21
碱性岩	30	—	40	41

镓在岩浆作用中的行为以其广泛的分散和分布为最大特征。不同岩浆岩类型中镓的丰度，目前已积累有较多的实际资料，选出几个代表性数据列于表 8-21。

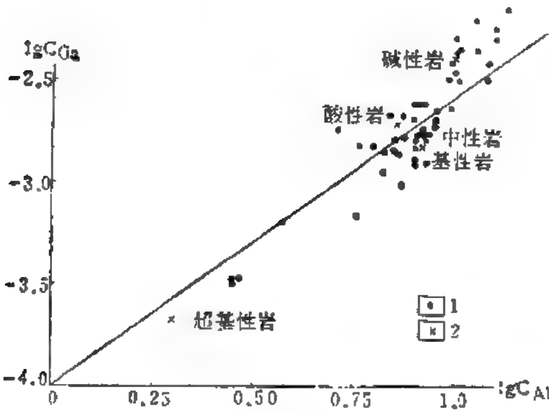


图 8-7　岩浆岩中镓的含量与铝的含量的依赖关系（据鲍里森诺克，1960）
1——单个岩石样品；2——平均样品

获得的结果表明，镓在火成岩中的分布是不一致的，超基性岩中镓的含量显著地低于克拉克值(仅1.5—2 ppm)，基性岩中近似于克拉克值，中、酸性岩中均高于克拉克值，在碱性岩中表现为最显著地增高，为所有岩浆岩中之含量最高者。

在岩浆结晶过程中，镓的地球化学行为完全决定于它同铝的相似性，镓紧密地跟随铝(部分地与 Fe^{3+} 相关)，类质同象地进入含铝造岩矿物，铝是岩浆岩中广泛分布的常量元素，因而造成镓于其中亦相当均匀的分散状分布性质。镓在岩浆岩中的分布同铝有平行增长关系（图 8-7）。

Ga/Al 比值在岩浆演化过程中相当固定，但是也有变化，由超基性、基性岩向酸性岩和碱性岩方向 Ga/Al 是增大的，同时在岩浆活动的晚期相及脉状体中，镓的含量也趋向增加，Ga/Al 比值升高，这可能是因镓的离子半径稍大于铝，晚期富集在能量上更有利之故。Ga/Al 比值可作为划分成岩阶段的地球化学指示剂。

Al_2O_3 含量及 Ga/Al 比值的变化随着岩石中 SiO_2 含量而变化的特性如图 8-8 所示。

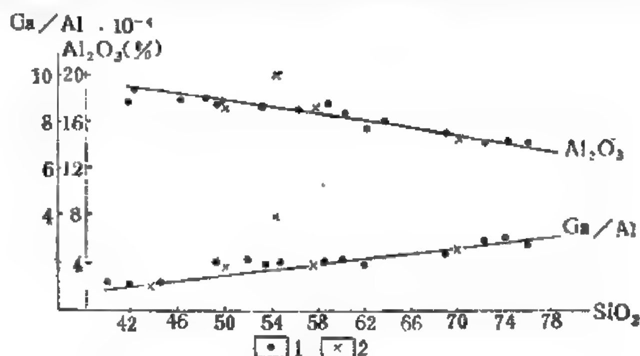


图 8-8 岩石中 Al_2O_3 含量及 Ga/Al 比值与 SiO_2 量的依赖关系(据鲍里森诺克,1960)
图例同上图

对岩石中单矿物的镓的含量研究表明，在超基性岩石中，镓主要含于辉石（3—5 ppm）、角闪石（4—8 ppm）、斜长石（10—15ppm）中；在基性岩石中 70—80% 的镓集中在斜长石中（20—25ppm），少部分存在于角闪石（10—15ppm）及辉石（1—3ppm）中，而且赋存于其中的钒钛磁铁矿也普遍含有镓(一般为 15—45ppm)；在中性及酸性岩石中，镓的最基本携带者是长石(占 65—90%)，在斜长石内(18—25ppm)经常比钾长石（12—15ppm）为多、量高的镓含量见于白云母（100—200 ppm）和黑云母(45—70ppm)中，角闪石仅含 10—15 ppm 的镓；在碱性岩石中镓的基本量是存在于霞石(35—70ppm)、长石（20—50ppm）内，少量的钠沸石、方钠石等有时含 80 ppm 以上，霓石中也有少量镓的存在。

华南花岗岩类的研究表明，不同时代的花岗岩体在镓的含量方面十分近似，除加里东早期的混合花岗岩中含量较低外，其它时代的岩体几乎皆保持稳定，没有发生显著的变化(表 8-22)，与 W、Sn、Be 等成矿元素不同，元素镓不仅在时间上分布相当均匀，而且在空间分布上也是很均一的，充分表明镓在区域地球化学研究和不同时代岩体的对比上不具特殊的意义。但在复式岩体的晚期形成体中，镓的含量一般都有不同程度的增高，这一规律性在许多岩体中都表现得相当普遍。

表 8-22 华南不同时代花岗岩类中镓的含量（ppm）

岩体时代	岩体数	样品数	含量变化范围	镓的平均含量	Ga/Al · 10^{-4}（重量比）
雪峰期	3	50	15—27	22	2.8
加里东早期	3	25	10—16	13	1.7
加里东晚期	3	48	19—23	21	2.7
印支期	2	9	19—24	21	2.9
燕山早期	5	108	18—26	22	3.0
燕山晚期	3	97	20—30	24	3.3

镓在华南不同时代花岗岩类中有着非常相似的分配特征，兹以西华山中粗粒黑云母花岗岩为例列于表 8-23。

从上表可见，花岗岩内的黑云母可作为镓的富集矿物，而长石则为其主要载体矿

表 8-23 镓在花岗岩各造岩矿物中的分配

矿物名称	岩石中矿物含量(%)	矿物中镓的含量(%)	一克岩石中各矿物所含镓的量(%)	各矿物中镓的含量所占的百分数	岩石中镓的含量(%)
钾长石	32.0	0.0015	0.00048	25.3 } 58.9	0.0019
斜长石	28.0	0.0023	0.00064	33.6	
石英	34.0	0.0030	0.00010	5.2	
黑云母	4.0	0.0072	0.00029	15.2	

物。

镓是属于伟晶作用中析出范围很宽广的元素，无论是花岗伟晶岩还是碱性伟晶岩均有镓的存在。由于在花岗伟晶岩的形成过程中，镓按照正常规律富集，因此所有花岗伟晶岩中镓的含量均明显增高，值得特别指出的是某些含稀有元素矿物和挥发组分起显著作用的花岗伟晶岩，特别是含锂伟晶岩和铌、钽、锂的伟晶岩，其中锂辉石和锂云母内，镓的富集尤为明显(常含镓数十至一、二百 ppm)。

与碱性岩有关的伟晶岩中，也表现有高的镓含量，而且整个碱性伟晶岩较一般的简单花岗伟晶岩的含镓性要高(如含霞石的长石伟晶岩中，镓的含量都在 50 ppm 以上，如果经过沸石化交代作用而有钠沸石和方钠石等矿物存在时，则含镓量更高)。在伟晶作用演化过程中，镓也通常均趋向于向末期集中。

表 8-24 镓在某钨铍矿床云英岩化带中的分布

岩石名称	Ga(ppm)	Al_2O_3(%)	Ga/Al · 10^{-4} (重量比)
花岗岩	22	13.39	3.0
云英岩化花岗岩	22	12.64	3.2
正常云英岩	20	10.97	3.4
富石英云英岩	13	5.09	4.7
富云母云英岩	63	25.66	4.6

岩浆期后气化高温作用中镓的地球化学研究，主要限于花岗岩类的云英岩化和碱质蚀变作用以及部分的夕卡岩化作用。

当花岗岩类经过云英岩化蚀变之后，改变了镓在原始岩石中均匀分布的特性，一般说来，在轻微蚀变形成的云英岩化花岗岩中，镓的含量变化较小，在正常云英岩中有时略有降低，但当以后的带不发育而出现在内蚀变带时，镓含量也可增高，在富石英云英岩内镓的含量大多是最低的，蚀变强烈尤其晚期形成的富云母云英岩中，通常有着最高的镓的含量（表 8-24，图 8-9）。

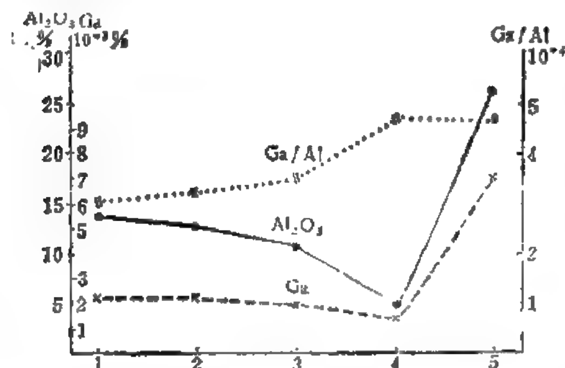


图 8-9 云英岩化不同蚀变带中镓和铝的关系图

在云母云英岩类型的形成过程中，镓仍表现同铝有相近似的活动历史，二者大约同步地为溶液自花岗岩中滤出，然后共同进行迁移堆积。但富含铝的黄晶伟晶岩中，通常镓的含量则是很低的，一般不超过 5—10 ppm，而且黄晶本身含镓也在

5ppm 以下，这说明镓、铝在云英岩化溶液中有着明显的分离现象，其原因自然是由于二者化合物的盐基性程度特别是它们的氟络合物稳定性程度的不同所致。已知镓的氟化物和含氟络合物在酸性溶液中稳定且溶解度也高，不发生分解，而铝的类似化合物则不稳定容易沉淀。镓在云母型云英岩中主要存在于云母，其次于长石内，石英含镓甚低或不存在。

当研究碱质蚀变的花岗岩时，表明它们几乎无例外地均以镓的含量增高为特征。根据对苏州岩体的研究资料，其含量在未蚀变花岗岩中的含量照例是较低的（多在 20ppm 以下），随着蚀变作用的演化而含量渐次递增。早期的钾长石化阶段较原始花岗岩稍有增高，然后钠长石化作用中镓得到了进一步增长，到后期的黑鳞云母化阶段，则达到最高含量（表 8-25）。

表 8-25　镓在苏州碱质蚀变花岗岩体中的分布

岩 石 名 称	Ga(ppm)	Al_2O_3(%)	Ga/Al · 10^{-4}（重量比）
粗粒花岗岩（γ_1^1）	16	12.70	2.3
粗斑状细粒花岗岩（γ_1^2）	17	12.79	2.4
中细粒花岗岩（γ_2）	20	12.84	2.8
钾长石化花岗岩（γ_K）	27	12.55	4.3
钠长石化花岗岩（γ_A）	34	12.69	5.3
黑鳞云母化花岗岩（γ_B）	74	12.37	11.0

碱质蚀变花岗岩体中 Ga/Al 比值，随着作用的演化发展逐渐增高，这一增长变化，几乎仅仅取决于其中镓的含量变化，即完全重复着镓的性状（图 8-6），这说明在碱质交代作用中花岗岩中的 Al_2O_3 没有变得活动而为溶液所淋滤搬运，相反镓在溶液中却表现为很活动的组分，这表明在碱性介质中镓较铝有远为高度的活动性，而且发生着明显的分离。

碱质蚀变花岗岩的造岩矿物中镓的含量测定结果，几乎全部的镓都集中在铝硅酸盐即钾长石、钠长石和云母内，尤其晚期形成的黑鳞云母为主要富集矿物（高达 300—500 ppm）。在碱质交代的溶液内，由于镓能形成 $[GaO_4]^{5-}$ 形式的络合物，因此很易交代长石组分的 $[AlO_4]^{5-}$。在黑鳞云母中则可能是Li + Al⟶2(Fe、Mg)，伴随铝而带入了镓。

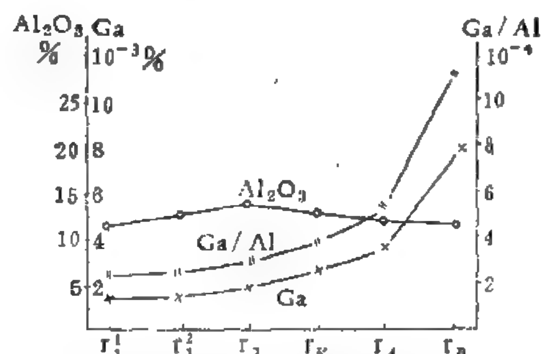


图 8-10　碱质蚀变花岗岩岩体各相带中镓和铝的关系图（图例如表 8-25）

由于夕卡岩中的镓含量，主要取决于其形成的方式，通常淋滤成因的夕卡岩以镓的高含量为其特征（可达30ppm），而双交代形成的夕卡岩则含镓要少得多（1—10ppm），因此研究镓的含量分布，对于判别夕卡岩的交代类型来说，有着一定的意义。在花岗岩类的夕卡岩化作用中，镓紧密地伴随铝，并随作用强度的增强而含量规律地降低。夕卡岩矿物中（如透辉石、符山石、石榴子石等）镓的含量都有增高，其最大含量见于绿帘石中（达 57 ppm）。

镓在热液作用中的行为特征，最主要是表现为亲硫性质，正是在热液作用中局部高度富集形成罕见的镓的独立矿物——Gallite，其中镓的含量达到最大富集（达 35%），同时

镓作为类质同象的杂质组分普遍而大量地存在于闪锌矿中，有少量的镓还发现于黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、辉锑矿、辉铋矿及其它硫化物矿物中。

热液作用中的镓主要是与闪锌矿相关，所有类型的闪锌矿都含有镓，但其含量变化很大，不同类型热液矿床的闪锌矿中含镓数值可如图 8-11 所示。

可见在铅锌多金属硫化物矿床以及含铜-锌的黄铁矿型矿床中镓的含量都较高。而且目前已知的资料还表明：闪锌矿中的镓与温度和围岩成分有一定的依赖关系，低温和碳酸盐围岩有利于镓的富集（图 8-12）。

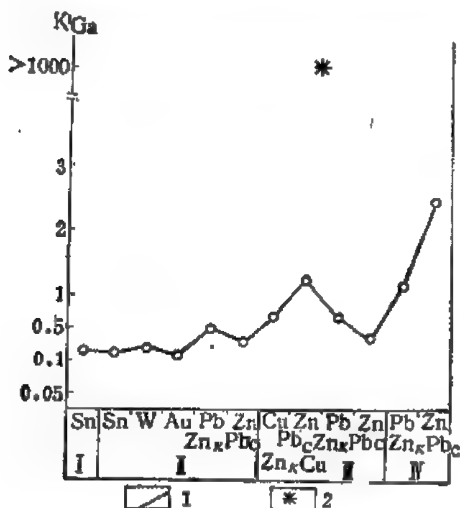


图 8-11　不同类型热液矿床中闪锌矿的含镓系数(据 B. B. 伊万诺夫，1966)
I——含锡云英岩；II——高-中温锡、钨、金、铅、锌矿床；III——中温铜、锌、铅矿床；IV——低温铅、锌矿床
1——闪锌矿；2——镓的独立矿物　K——在碳酸盐岩石中；C——在硅酸盐岩石中

此外，在热液作用中镓也表现为一定程度的亲石性质，在与硫化物伴生的铝硅酸盐矿物中经常有镓的存在（10—20ppm），某些

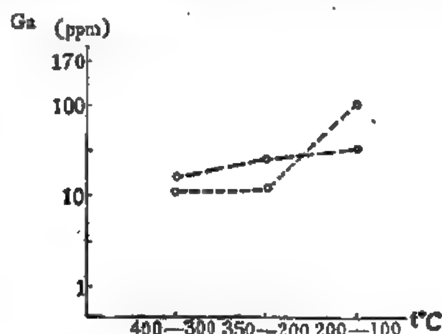


图 8-12 闪锌矿中的镓含量与形成温度和围岩成分关系（据 B. B. 伊万诺夫，1966）
粗线——在碳酸盐岩石中；细线——在硅酸盐岩石中

绿泥石常富含镓，达 50—150 ppm。特别应该指出的是对某些热液蚀变的酸性喷出岩研究表明，镓经常地存在于明矾石矿石中，含量为 10—30ppm，有时达到 50 ppm，镓不仅存在于明矾石内，实际上还存在于高岭土类泥质矿物的成分中。镓在这些矿物中的存在显然是受其中铝的含量所制约。鉴于明矾石的巨大储量以及镓的很均匀的含量，所以在将来它们可以作为镓的原料来使用。

三、表生作用中镓的地球化学

镓在表生作用中的地球化学行为，仍然最明显地表现同铝(和部分铁)相联系，而几乎完全与锌无关(二者发生了分离)。对硫化矿床氧化带的研究，一致表明都是贫镓的，那些应该含有镓的矿物——菱锌矿、异极矿等实际上都几乎不含镓，它于其中的含量变化于 2—10 ppm，而在铅的赭土中可增高至 2—50ppm，在锰和铁的赭土中镓的含量能升到10—100ppm，这与镓同铝、铁在氧化带中的相似性以及赭土的高吸附能力相关。

在岩石的风化产物中，镓的含量首先决定于原生岩石的成分，不含镓的岩石，其风化产物照例也是不含镓的。当富含铝的岩石强烈风化时乃形成铝的氢氧化物和含水硅酸盐，其中则有镓的堆积。镓在土壤中的含量基本上受铝所控制，蛇纹石的土壤中及富含碳酸钙的土壤中含镓很低，仅 x—10ppm；而富矾土的土壤则含镓也富，达 30—50 ppm。风

表 8-26 镓在某地玄武岩风化壳的不同产物中的分布

样　品　名　称	镓的平均含量（ppm）	$Ga/Al \cdot 10^{-4}$（重量比）
残积三水铝土矿富矿	61	2.4
球状三水铝土矿	58	2.4
风化壳内略经搬运再沉积的铝土矿	47	2.4
与矿石伴生的风化红土	40	2.6
球状风化玄武岩	41.5	2.8
半风化玄武岩	41.7	2.2
新鲜橄榄玄武岩	30	3.8

化作用形成的三水型铝土矿中，镓表现有明显的富集。根据对华南某地玄武岩经红土化作用形成的铝土矿矿床研究，得到如表 8-26 所列的结果。

可见，镓在岩石风化壳剖面中的含量是不均匀的，在新鲜的基岩中含量最低，由风化玄武岩及红土向三水型铝土矿石逐渐增高，富铝的矿石中含量最高。镓在岩石或矿石中的含量由于主要受铝所制约，因此 Ga/Al 比值在各种风化产物中实际上保持稳定。Ga/Fe 比值在本区变化则较大(自 $2.8—9.1\times10^{-4}$)。

华南某些花岗岩岩体的样品检查结果，自基岩至顶部风化产物，镓的含量随着铝的含量的逐步增加也趋向升高，一般约升高 5—10 ppm 不等，而且通常粘土质成分高者，镓的含量也增高，而石英砂粒愈多者，则镓的含量愈低。

镓和铝在表生带中也有完全分离的现象。鲍里森诺克对形成于不同物理化学条件的多水高岭土的研究表明，它们最大的特征是完全没有镓的存在，或者是镓的含量非常低微；同时碱性岩风化壳中的变水高岭土内，镓也经常是缺失的，在碱性地下水及地表水中，当几乎完全没有铝时，有镓的存在也证明了这一点。

镓在天然水中的丰度，仅有少量的报道，它在大多数天然水中仅有很小的丰度。根据海德等(1964)的研究，德国赛尔河 12 个月的平均含镓量为 0.07 ppb；巴顿等(1959)得到英国大西洋爱尔兰海水中镓的平均含量为 0.03 ppb；康托诺维奇等(1963)报道西伯利亚地下水中平均含镓量为 0.27 ppb，莱里(1961)研究某些热泉水中镓的含量略高，达到 0.63 ppb。

沉积岩中镓的平均含量较其克拉克值为高，可达 30 ppm，但不同类型沉积岩内的镓含量差异很大，在石灰岩、白云岩及盐类中含镓均低，常少于 1 ppm，在砂岩中也含镓甚低(10ppm±)，在粘土和页岩中含镓可达 19—30 ppm。对不同成因的粘土及页岩研究表明，镓含量在淡水成因的岩石中较海洋条件下形成的岩石为高，前者含镓为 20—35 ppm，后者仅 7—10 ppm。对此解释认为：是在淡水中(河、湖)较海水具有多量的铝、硅以及与之伴随的镓之故。因此，镓能够作为确定海相的指示剂。

在沉积成因的含镓矿床中，最有意义的是铝土矿和煤矿床，其它沉积的铁、锰、磷矿床除少数沉积铁矿外，均含镓低微（<10ppm）。

我国几处沉积型铝土矿中镓的分布研究，列于表 8-27。

沉积型铝土矿与风化型矿床一样，仍表现镓同铝密切相关，二者为正相关关系（图 8-13)。镓于其中的存在形式有类质同象置换铝和部分 Fe^{3+}、镓的氢氧化物与铝、铁的氢氧化物共沉淀以及吸附状态等多种。我国沉积铝土矿的矿物成分多以一水硬铝石为主

表 8-27　沉积型铝土矿中镓的平均含量

产　地		样 品 名 称	镓的平均含量(ppm)	$Ga/Al\cdot10^{-4}$(重量比)
甲区		耐火土、低中高级铝土矿	53	1.9
乙区	A地	上下层页岩和中间矿层	43	1.6
	B地	B、C_1 铝土矿	61	2.0
	C地	A_1、B、C_1 铝土矿	74	2.1
	D地	A_2、B 铝土矿	120	3.3
丙区		铝 土 矿	76	2.2
丁区		铝 土 矿	90	2.6

(占矿石的矿物成分 60—90%)，由于镓的单水化合物与铝的单水化合物在晶体构造上的完全相似，从而使二种化合物之间有着最大的类质同象置换的可能。一水硬铝石含 Al_2O_3 为 85%，而三水铝石仅为 65%，因此一水型铝土矿通常较由三水铝石所组成的三水型铝土矿含镓为高。铝土矿中单矿物的研究表明，通常三水铝石含镓仅为 40—80 p m，而一水铝石则可高达 800 ppm。

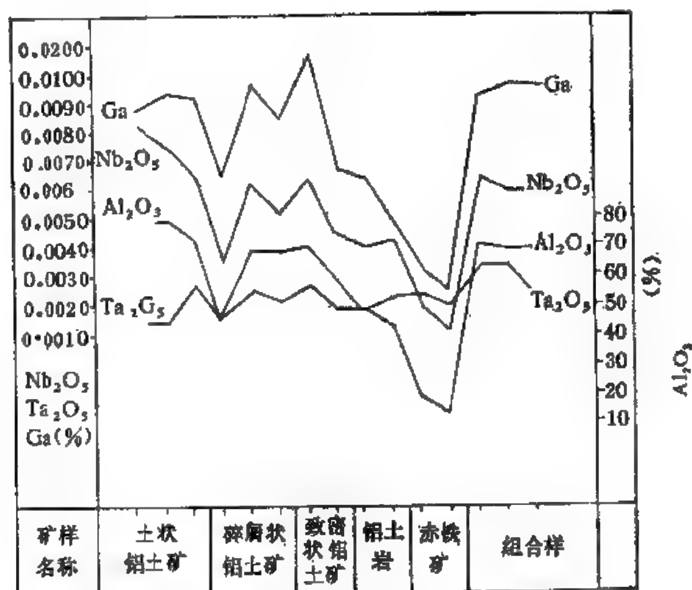


图 8-13　沉积铝土矿中镓与铝等含量变化曲线
(据贵州省 115 地质队，1974)

对镓的生物地球化学作用尚不清楚，现知煤和煤灰中有镓的富集，此外在海成放射虫岩中含镓达 50 ppm，说明镓在生物循环中的活动。大多数的煤中都不同程度地含有镓，完全不含镓的煤是很少见的，煤中的镓含量一般为 *n*ppm，少数达数十ppm，煤灰中则镓的含量普遍为数十ppm 直至 300ppm或更多。石油的原油中已知含镓极低，苏联的伊姆巴地区，据科托娃等 (1965) 的资料，原油的镓含量变化自 0.003—0.042 ppm，平均为 0.015ppm。

四、变质作用中镓的地球化学

变质岩中镓的分布，主要取决于原岩的成分与变质作用的程度。一般说来，在岩石变质过程中，镓表现再次密切地与铝相伴，所有变质生成的铝矿物内都发现有镓。在十字石、堇青石及蓝晶石中，镓的含量为 30ppm，红柱石含镓达 60 ppm，夕线石中达 100ppm。

根据对华南不同地区某些变质岩中镓的含量测定，所得结果如表 8-28。

表 8-28 华南某些变质岩中镓的平均含量

岩石名称	镓的平均含量(ppm)	产地	岩石名称	镓的平均含量(ppm)	产地
千枚岩	18	皖南	黑云母变粒岩	30	江西(1)
混合岩化千枚岩	16	皖南	混合岩	17	江西(1)
石英绢云母片岩	30	皖南	片麻状斜长花岗岩	16	江西(1)
片麻状花岗岩	22	皖南	部分混合岩化片岩	27	江西(2)
混合岩化花岗岩	12.5	浙西	条带状混合岩	30	江西(2)
变质硬砂岩	15	桂北	眼球状混合岩	20	江西(2)
片麻状富斜花岗岩	13	粤北	花岗质混合岩	10	江西(2)

从所列几个地区若干变质岩中镓的分布资料，可以看出一相似的规律性，即镓在变质作用和花岗岩化过程中，总的趋势是随着作用程度的加深而含量逐渐减低。这在江西表现得尤为明显(如江西 (1) 地厚层泥质粉砂质沉积物在遭受区域变质作用经初步混合岩化，首先形成黑云母变粒岩，这时镓的含量为 30ppm，进而形成普通混合岩时，镓的含量降低为 17 ppm，至变质交代的最终产物——片麻状斜长花岗岩(即均质花岗混合岩)时，镓的含量更降低为 16 ppm。同样江西(2)地从作用程度较弱到强划分为四个混合岩带，即变质交代的四个阶段产物中，镓的含量也具有类似的特征)。

镓在变质岩的不同相带中的分布特点，表明在变质作用中发生了大量的迁移和重新分配。从江西(2)地四个混合岩带中 Ga/Al 比值 (依次由 $4.0 \rightarrow 3.6 \rightarrow 2.5 \rightarrow 1.3 \times 10^{-4}$) 的变化来看，随着变质作用程度的加深，镓较铝更易滤失，因而利用 Ga/Al 比值可以作为变质相带划分的地球化学准则之一。

第五节 铟

铟是在 1863 年用光谱方法分析闪锌矿时发现的，并且由于它的光谱线呈特征的亮蓝色而得名。它在工业上还是一个很年轻的金属，仅在三十多年前才开始制备和应用。

铟属于第五周期第三副族，在周期律发现以前，铟一直被认为是锌的同族元素，它的原子价也一直被写为 2，在周期系创立时乃改正了铟的原子价 (3 价)及原子量，并指出铟是铝的同族元素。

一、铟的地球化学特征

因铟的电子构型为 $4d^{10}5s^25p^1$，故它的原子容易失去三个电子而成为 3 价的阳离子，

其离子的最外层具有 18 个电子，属于铜型离子。铟的原子价虽和镓一样，1 价和 3 价都有，其低价化合物要比镓的低价化合物稳定一些，但完全稳定的只有铟的 3 价化合物。

在自然界中没有自然的金属铟，它有质量数为 113 和 115 两个同位素，自然同位素的相对丰度是：In^{113}——4.33%，In^{115}——95.67%。In——115 具有微弱的放射性，能放射 β-射线，半衰期为 5×10^{14} 年，蜕变成稳定的 Sn^{115}。

为了阐明铟在自然作用中的地球化学特性，非常重要的是确定它和广泛分布的元素的相同性和差异性。铟的地球化学参数如表 8-29。

表 8-29　铟的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
In	49	114.82	15.7	7.30	156.61	2000±10	$5s^25p^1$	1.7	0.1
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
1+,2+,3+	1.626	1.44	1.32(+1) 0.81(+3)	5.785	$In^{3+}\longrightarrow In$, −0.338			3.70(+3) 0.76(+1)	4.35(+3)

对于铟的地球化学性质来说，目前认为性质最相近的元素首先是锡(II)、镉，其次是铁、镓、铊，再次为锌、铜和铅，这种近似性可以下列图解来表示(图 8-14)。

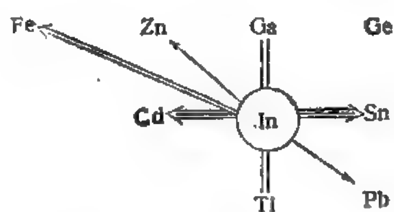


图 8-14　铟的«地球化学星»
(据 B. B. 伊万诺夫，1964)

虽然铟稀少产出，在不久前仍研究确定了三个铟的独立矿物，即两个铟的硫化物 $FeIn_2S_4$ 和 $CuInS_2$ 及一个铟的氢氧化物 $In(OH)_3$。但所有这些矿物在自然界是很少遇见的，铟的基本量还是以杂质成分分散存在于其它元素的矿物中。由于它具有相当大的同硫的亲和性，因此铟主要地聚集在硫化物中，同时它也存在于某些氧化物及硅酸盐矿物中。在含氧化合物中和在硫化物中两种情况受不同因素的控制。

含氧化合物中的铟同 Fe^{2+} 的关系最为密切，无论在暗色矿物中或氧化物中，铟都与 Fe^{2+} 相关。角闪石中含铟最富，为 5.8 ppm，其它大部分硅酸盐中含量低于 1 ppm，辉石中为 0.31 ppm，云母中也均含有铟，磁铁矿中含铟为 0.12 ppm，锡石经常含铟，其量由 0.5—100 ppm。在锰矿物中也常富含铟(与 Mn^{2+} 相关)。钨锰铁矿内含有铟，可能与置换 Fe、Mn 有关。在铌钽酸盐矿物中的铟，与 Nb、Ta 或 Fe 相关。

硫化物中的铟与氧化物中的情况不同。在硫化矿物中最常遇到铟的是在以硫的(或者以砷组的一种元素)四面体配位为特征的矿物组(如在闪锌矿、黄锡矿、黝铜矿及锗石中)。有关研究表明，铟在硫化物中并不跟随固定的某元素，而主要是与晶格类型相关，即具四面体配位晶格的都富集铟，而方铅矿型的矿物因与之原子间距相差太大，故不利于类质同象置换。

很多研究者的资料表明，铟进入闪锌矿的晶格之中，根据奥菲舍尔的研究，硫化物矿床中的铟几乎全部都赋存在闪锌矿内，其含量自 10—100 ppm，有时可达 700—10,000 ppm，这里铟比它的克拉克值富集了自数百倍至数千倍。

在锗石中含铟也很高，达到 1500ppm。黄铜矿中有些资料含铟为 4.8ppm。方铅矿中则含铟极低，由几 ppm 到完全不含铟。几乎所有其它携带铟的硫化矿物（磁黄铁矿、黄铁矿、毒砂）都是高硫的具六次配位的铁矿物，它们的铟含量较闪锌矿、黄铜矿、黄锡矿等要低得多。

总之，具四面体结构构造的矿物都是铟的重要富集矿物，其中主要的载体矿物则是闪锌矿，同时它也是提取铟的最主要原料。

铟的地球化学典型特征是它仅仅富集在热液硫化物成矿作用中，对于其它地质作用由于缺乏高精度铟的测定方法，因此研究尚较薄弱。尽管如此，还是可以指出它的某些地球化学规律性。

铟的宇宙丰度相对于硅（$Si = 10^6$）的原子数，据修斯和尤瑞(1956)的资料为 0.11，卡梅伦(1968)的资料为 0.22，尤瑞(1967)的资料略高而为 0.80，阿伦斯和泰勒（1961）的资料仅为 0.098。

铟在铁陨石中的平均含量，据不同研究者报道，多数为 10—15 ppb 之间；在无球粒陨石中为 0.33—0.51 ppb。球粒陨石的不同类型中铟的含量各有不同，多数为几十个 ppb。拉瑞麦（Larimer）和安德斯（Anders）于 1967 年报道了铟在不同类型球粒陨石中的平均含量（表 8-30）。

表 8-30 球粒陨石中的铟

球粒陨石类型	In(ppb)
碳质球粒陨石，I	220
碳质球粒陨石，II	100
碳质球粒陨石，III	43
正常球粒陨石	0.4
顽火辉石球粒陨石，I	140
顽火辉石球粒陨石，II	3

地壳中铟的平均含量，根据肖（Shaw）的资料为 0.11 ppm，近年来多数研究者都将铟的克拉克值定为 0.1 ppm，只是维诺格拉多夫（1962）发表的数据略高一些，为 0.25 ppm。但总的结论是：铟为地壳中分布很少的元素，而且分散程度很大，它主要处于分散状态，在镓副族中铟可以说是最稀有最分散的元素。

现有资料表明：由于铟在地壳中的分布是很不均匀的（即还具有地区性分布的特点），因此可以划分出铟的地球化学省，这使得计算铟的克拉克值的工作更加复杂化了。

二、内生作用中铟的地球化学

大多数不同岩浆岩类型中的定量测定资料都表明，铟的平均含量由超基性岩和基性岩向中性岩和酸性岩是增高的，这里摘列几个主要研究者的资料于表 8-31。

在普通岩浆岩中铟的丰度分布，某些研究者绘出的如下二频率图（图 8-15）。

在超基性-基性岩中，铟的基本量是存在于辉石中，而对于含橄榄石的岩石来说，则是存在于橄榄石中，铟于橄榄石中的含量大约是辉石的 1/10。在铬铁矿中，当分析灵敏度为 0.02ppm 时未发现铟的存在。铟的最高含量则是取自基性火成岩中的黄铜矿中，达 5ppm。

表 8-31　不同岩浆岩类型中铟的平均含量（ppm）

元　素	超基性岩（橄榄岩和辉石岩）	基性岩		酸性岩(花岗岩)	研究者
		辉长岩	玄武岩(辉绿岩)		
铟	0.013	—	0.22	0.26	维诺格拉多夫，1962
	0.013	0.015	0.22	0.26	肖，1952
	0.33	0.12	0.094	0.042	布鲁克斯等，1961
	0.01	0.22		0.26	涂和魏，1961

铟在花岗岩类岩石中的含量以含铁矿物特别是具层状构造的矿物要比石英、长石和斜长石高得多。当研究雅库特花岗岩类的含铟性时，表明在"岩基侵入体"及小侵入体的花岗岩类中铟的含量相当接近，同时铟的含量在个别岩石变种中也不是固定的：在花岗闪长岩中平均为 0.092 ppm，在花岗岩中为 0.059 ppm，在白岗岩和细晶岩中为 0.021 ppm，即随着岩石的酸度增加而降低。但在某些个别岩体（雅那—保鲁拉合地区）则向晚期分异体铟的含量有某些增高的现象。

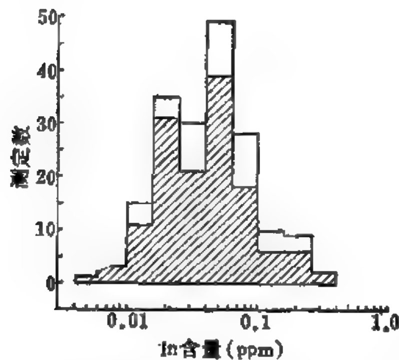


图 8-15　铟在铁镁质和花岗质火山岩中的分布频率（据沃兰德 179 个数值，1969）
空白表示铁镁质岩石；斜线表示花岗质岩石

许多研究者都一致指出：由于在所有场合下岩石中铟的含量增加与铁的总含量(Fe_2O_3+FeO)处于直接依赖关系，铁的总含量低，则铟的含量亦随之降低，因此 Fe/In 比值相对地保持常数(图 8-16，8-17)。

现有的实际资料表明：不同岩浆岩区域的同一类型岩浆岩，铟的平均含量数值是不相同的。岩浆期后成矿作用的富铟矿床常常与铟的地球化学省内这种富铟的侵入体相关。

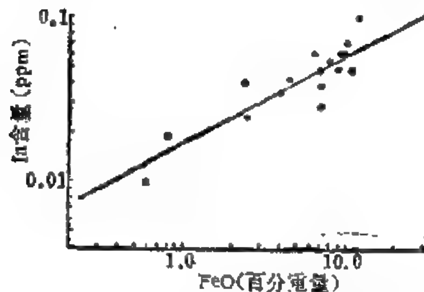


图 8-16　超铁镁质和铁镁质岩石中铟和铁的含量相关关系(据沃兰德，1969)

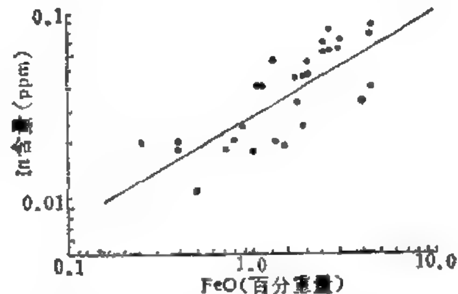


图 8-17　正常演化的花岗岩类岩石中的铟和 FeO 含量的相关关系（据沃兰德，1969）

当岩浆结晶作用时，少量的铟能够转移到残余的熔汁溶液中。目前所知，无论是基性-超基性的还是花岗岩和碱性的伟晶岩都明显地贫铟，在所有场合，铟在这些伟晶岩矿物中的含量都是很低的。

在岩浆期后交代作用的产物中，铟也并非都发生堆积，而且通常是量很小。富含铟的

常常是酸性交代作用的产物，特别是含锡的伟晶岩和云英岩矿床中，铟主要以混入物形式进入锡石中（2—47 ppm），相当小的程度于钨锰铁矿（<0.02—0.5 ppm）及铁质云母（1.2—2.2ppm）中。

在接触交代作用中，铟主要与 Fe^{2+} 相关，2 价铁发育的地段，铟也较富集，同时当有硫化物形成时，铟则与后者联系，而聚集于高温闪锌矿中，在符山石、日光榴石内也发现有少量的铟(约 1—10 ppm)。

热液作用在铟的地球化学中是最重要、也最为复杂的，其一系列产物是强烈地富集铟的，并形成了可资提取铟的基本储量。

铟在热液作用中的活动，表现与锌密切相关，当热液矿床中铟的总含量增高时，则它在闪锌矿中的含量也特别高，同时与闪锌矿共生的黄铜矿、方铅矿等也较富铟，在这些矿物中铟与周期系水平方向上相邻元素（Ag、Cd、Sn、Sb 等)共生。

有关矿床研究表明：矿物中铟的含量系取决于多种控制因素。首先铟在热液作用中的地球化学行为，具有明显的区域性特征，富铟的岩浆侵入体所分出的成矿溶液即是富含铟的，所形成的矿床也照例富铟，而且不管其晶体类型如何，各种矿物中铟的含量普遍有所增高(如欧洲北部和澳大利亚东部的闪锌矿中含铟很富，但美国中西部的同类型的闪锌矿中则是贫铟的)。

其次成矿溶液中 O:S 比值也与铟的富集程度相关，硫化物矿物中铟的最高含量相应地总是处于最低的 O:S 比值的环境，已知很少有硫化矿物中铟的高含量形成于相当高的氧分压条件下，这方面可以用实验资料所绘制的图来表示（图 8-18)。

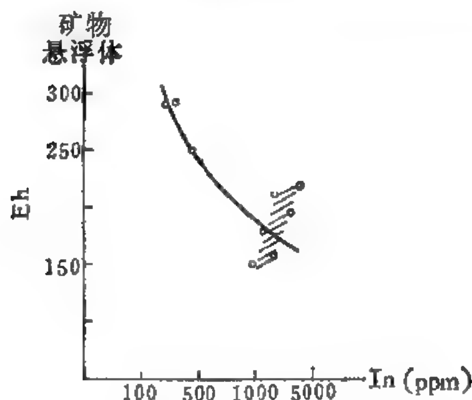


图 8-18 雅库特锡石-硅酸盐-硫化物矿床中闪锌矿悬浮体的 Eh 实验值与其中铟的富集程度的依赖关系(据伊万诺夫，1966)

划细线区以闪锌矿中铟的高含量为特征

关于温度的因素研究得也尚不够，过去不少研究者都认为高温最有利于铟的集中，但有一些相当低温的矿床(如胶状锡石)也产生铟的含量增高，而对闪锌矿中包裹体的研究，亦未发现这种依赖关系，目前对此问题尚未取得最终的一致结论。但是对有的矿床的闪锌矿来说，其富铟性与其形成温度常可看到比较清晰的依附性(图 8-19)。

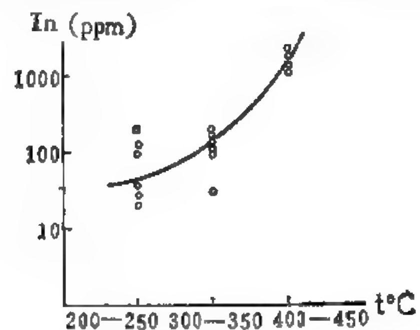


图 8-19 杰普塔茨矿床中闪锌矿的含铟性与其形成温度的依赖关系(实验资料)(据伊万诺夫，1966)

伊万诺夫对不同时代矿床中铟的行为研究表明：自古老的金属成矿循迴向较新的，其富集强度有所增加。同时值得指出的是，在所有成矿省内矿石的含铟性常取决于其含锡性的程度，一般矿石中锡的含量愈高，则硫化物中铟的含量也高。因此，对锡矿床来

说，含铟性系数最大，而最小的实际上是不含铟的硅酸盐-硫化物矿石。从实用观点来看，无论是具高含量还是具低含量铟的矿床都有利用价值。

三、表生作用中铟的地球化学

在地表风化及沉积作用过程中，3 价铟的活动与 Fe^{3+}、Al^{3+}、Ga^{3+} 十分相似，它在地表的活动性能不大，属于搬运不远、容易发生氢氧化物沉淀的元素。但由于这些元素盐基性的差别而有一定程度的分离。

原生硫化矿物中的铟，在氧化带中经氧化后，主要呈硫酸盐形式进入水溶液中，$In_2(SO_4)_3$ 在酸性溶液中的溶解度很高，能够发生迁移，比铝、铁、镓迁移稍远。但如果是存在于碳酸岩中的矿床，由于铟在碱性环境中迁移很难，当 pH = 4 时，$In(OH)_3$ 即水解沉淀下来，因此铟在氧化带中可以形成某种程度的集中，在某些硫化矿床氧化带中的矿物（如褐铁矿）中即常富含铟，有时甚至能达到工业品位而可加以利用。维什涅夫斯基对中亚的锡石-多金属矿床的某些氧化带矿物的研究表明：铟的含量可达 0.59%，发现铟存在于铁的氢氧化物、含水锡石、锑酸铅矿中。我国也有类似的实例。很有趣的是：在所有场合下，铟含量在锌的次生矿物（菱锌矿、皓矾等）中只有闪锌矿的 1/10—1/100。

由于岩石中分散状态的铟在风化后迁移不远，多进行原地残积，因此风化成因的三水型铝土矿中经常含铟。

天然水中铟的含量只有很少的资料，戈尔德贝格（Goldberg, 1961）测定海水中的铟少于 20 ppb，周和斯努德尔（Chow & Snyder, 1969）报道了太平洋表面以下不同深度洋水中的铟含量，在 3571 米表现均匀的铟含量为 0.004 ppb（微克/升），马修斯和瑞莱（Matthews & Riley, 1970）测定大西洋洋水中铟的含量大约由 0.0003 ppb 向 0.0001 ppb 降低。在海底以下 33.3—149.2 米的岩心样品中得到 40—20 ppb 的铟含量。铟在海水中的含量受 pH 所控制。

在所有沉积岩中，铟的含量变化于 $n \times 10^{-6}$—$n \times 10^{-5}$% 范围之内，选择若干定量测定的数据列于表 8-32。

表 8-32　沉积物和沉积岩中铟的丰度

物　质	In(ppb) 平均	研究者	物　质	In(ppb) 平均	研究者
海洋粘土	73	肖，1957	硬砂岩	104	肖，1952
高岭土	69	沃兰德，1969	碳质沉积岩	72	肖，1957
页岩、泥质岩	57	肖，1952	石灰岩	9	沃兰德，1969
燧石	10	沃兰德，1969	铝土矿	170	肖，1952

由于铟和铝水解的条件相同，因此在沉积作用中它们同时富集在铝土矿内，而为所有沉积物中之含铟最高者。同样在含有 Fe^{3+} 及 Mn^{4+} 的氧化沉积物中，铟也常被富集。在沉积粘土页岩中均含铟，但含量不是很高。在碳酸岩中是含铟最低的岩石，通常在还原沉积物中有时比较富铟，可能是与沉积硫化物或生物活动相关。

在生物物质和有机体中铟的资料极为稀少。戈尔德施密特曾发现在某些煤灰中有铟

的显著富集（达 2ppm），科奇和罗埃斯梅（Koch & Roesmer, 1962）报道有 16 ppb 铟于干的哺乳类肌肉中。沃尔斯坦霍姆斯（Wolstenholms, 1964）研究了哺乳类血液中的铟，发现低于 70 ppb 的铟在干的血浆中。

四、变质作用中铟的地球化学

文献中非常缺乏铟在变质岩中的含量资料，可以利用的综合列于表 8-33。

表 8-33 变质岩中的铟

岩石名称	产地	样品数	In(ppb) 变化范围	平均	研究者
千枚岩和片岩	美国	11	<20－460	110	肖，1952
片麻岩	美国，格陵兰	11	<20—1,900	495	肖，1952
正片麻岩	东德	9	—	56	沃兰德，1969
副片麻岩	东德	22	—	60	沃兰德，1969
片麻岩	东德	6	—	110	沃兰德，1969
云母片岩等	东德	29	—	104	沃兰德，1969
角闪岩	东德	14	—	110	沃兰德，1969
夕卡岩		8	—	3800	沃兰德，1969
变粒岩	东德	3	—	23	沃兰德，1969
榴辉岩	东德	6	—	51	沃兰德，1969

由于有的样品是取自锡矿省，因此铟的含量高于 100 ppb 者可能是异常的。

第六节 铊

在元素周期表中，铊是位于第六(氡)周期第三族中最末一个元素，与镓、铟同族，它是在1861 年发现，于近二十年来才获得工业上较广泛的应用。

一、铊的地球化学特征

铊的电子构型为 $6s^2 6p^1$。由于它在化学性质上和它的两个同族元素镓和铟的差别是很多的，当从镓过渡到铟时，3 价化合物稳定的程度虽有所降低，但并不很大，可是当进一步过渡到铊时，3 价化合物的稳定性就极显著地下降；而同时 1 价化合物的稳定性却从镓向铊过渡而逐渐提高。因此，铊主要是一个 1 价的金属，它在自然界中于极大多数的场合下也都是 1 价的，对铊的地球化学来说，最重要的是 1 价的铊离子，在自然条件下 3 价的铊也是不稳定的。

1 价铊化合物的性质很特别，如就许多性质而言，这些化合物是和第一族元素的化合物相似，即一部分铊的化合物和相应的银的化合物相似，而另一部分铊的化合物则和碱金属（K、Rb、Cs）的化合物相似。

铊的基本地球化学参数如表 8-34。

铊是亲铜元素，它有 18 个电子组成的外电子层，在原子容积曲线上，铊位于第五凹陷

表 8-34　铊的地球化学参数表

元　素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Tl	81	204.37	17.2	11.85	303.5	1457±10	$6s^26p^1$	1.4(+1) 1.9(+3)	0.45
地球化学电价	**原子半径[Å(12配位)]**	**共价半径(Å)**	**离子半径[Å(6配位)]**	**电离势(电子伏特)**	**还原电位(伏特)**			**离子电位**	**EK 值**
1+, 3+	1.704	1.48	1.47(+1) 0.95(+3)	6.106	$Tl^{3+} \longrightarrow Tl^{1+}$, 1.247			0.68(+1) 3.16(+3)	0.42(+1) 3.45(+3)

的上升曲线上，它的两侧为典型的亲铜元素汞和铅。铊的极化能力弱，但由于它与碱金属在地球化学参数上的相似，因此使得它们的地球化学活动十分相似，决定了它们紧密的共生关系。同时1价状态的铊大大加强了其活动性，铊完全如碱金属一样，化学性活泼、盐类易溶，迁移能力强，其很多卤化物是挥发性化合物。

铊金属原子的物理性质也和亲铜元素相近，如与铅的许多性质一致，铅的原子半径=1.74 Å，Tl = 1.704 Å，铊的很多化合物类似铅的化合物，在硫存在的条件下，铊与铅紧密共生；同时 Tl^{1+} 又在很多方面与 Ag^{1+} 相近，在热液作用中二者也有共生关系。

根据铊的性质系介于 Ag^{1+} 与 K^{1+} 之间，具有过渡性，这决定了 Tl^{1+} 的明显亲石性质，Tl^{1+} 与 K、Rb 结晶化学性质的相似，使其进入钾矿物晶格，而跟亲石元素一起活动。

因此，铊在结晶化学及地球化学性质上具有亲石及亲硫的两重性，前者表现与 K、Rb、Cs 紧密共生，后者使它与 Pb、Fe、Zn 等元素的硫化物有密切关系。

铊在自然界中的存在形式，首先取决于其亲石性质的1价铊离子在结晶化学上同碱金属的相似性，在离子半径方面最接近铊的是铷，而铷不形成独立矿物，因此铊乃跟随铷一起进入于钾矿物中，置换其中的钾。

作为亲石元素铊的类质同象，其基本体是进入于云母及钾长石中，较少地于斜长石中，并且铊进入其中是作为具12(云母)和10(钾长石)及6(斜长石)次配位的1价离子。铯榴石是含铊最高的硅酸盐类，铊与铷一起替代其中的铯。在氧化物(及氢氧化物)中铊比较广泛分布的仅仅于沉积成因的或矿床氧化带的锰矿物中，通常含量不多，对于碳酸盐类铊的存在不是特征性的，在硫酸盐中，铊相当经常地存在于明矾石、黄钾铁矾等之中，它也是类质同象替代其中的钾。

如果说作为表现亲石性质的构造单位的铊的离子状态多少被阐明的话，那么作为亲硫元素的铊的性状，在许多方面目前尚不清楚。在亲铜介质中，铊可以形成自已的独立矿物，目前已知的有以下10个(表 8-35)，这些矿物在自然界中极端稀少，仅仅形成于热液作用的低温阶段，其中多数是硫化物和含硫盐类，第九个是硒化物，最后一个是不久以前才发现的氧化物。

在亲铜的作用过程中，铊的基本体是加入于方铅矿、硫盐、锌的硫化物及铁的二硫化物，并且假若铊在这些矿物的构造中占据阳离子的地位，则它基本上是位于4次及6次的配位中，这表明在亲硫的化合物内，铊表现为比在亲石化合物中具小离子半径的元素。

铊应属于铅族亲铜元素，与铅族元素伴生，同铊紧密共生的重要的是Sn、In、Pb、Bi、Hg等元素，其中Cd例外。铅族中的主导元素是铅，可以预料铊在方铅矿及其它铅的硫化物

表 8-35 铊的矿物

矿物名称	化学成分	矿物名称	化学成分
Lorandite	$TlAsS_2$	Bukovite	$Cu_{3+x}Tl_2FeS_{4-x}$
Picotpaulite	$TlFe_2S_3$	Wallisite	$PbTlCuAs_2S_5$
Chalkothallite	Cu_3TlS_2	Hatchite	$PbTlAgAs_2S_5$
Vrbaite	$Hg_3Tl_4As_8Sb_2S_{20}$	Crookesite	$(CuTlAg)_2Se$
Hutchinsonite	$(PbTl)_2(CuAg)As_5S_{10}$	Avicennite	Tl_2O_3

中的存在与富集。几乎所有方铅矿都含有铊，在低温方铅矿中的 Tl 与 As、Sb 的含量有正比关系，但 As 与 Sb 则成反比关系，互相排斥，这与电价补偿的异价类质同象有关，其方式如下：



$$2Pb^{2+} \longleftarrow Tl^{1+} + As^{3+}$$



$$2Pb^{2+} \longleftarrow Tl^{1+} + Sb^{3+}。$$

在黄铁矿及白铁矿中铊也相对富集，但富集程度不及方铅矿。 在闪锌矿中铊则大大少见，在少数黄铜矿中发现有铊，构造复杂的大部分硫盐矿物中都含有铊。铊也进入于更复杂构造的高配位的矿物(如辉锑矿、雄黄、雌黄、辰砂等)。

在自然界中，铊已知有两个稳定的同位素：

A 203　　占 29.50%

A 205　　占 70.50%

铊是典型的奇数元素，在自然界呈分散状态，属于分散元素之一。

不同研究者得出铊的宇宙丰度如表 8-36。

表 8-36 铊的宇宙丰度 ($Si = 10^6$)

Tl	Tl^{203}	资料来源
0.110		尤瑞，1952
0.108	0.03190	修斯和尤瑞，1956
0.001	0.00030	爱曼和胡兹卡，1959
0.00044	0.00013	瑞德等，1958
0.182	0.0537	卡梅伦，1968

陨石中铊的含量，对不同组陨石来说，摘列几个较新的数据如表 8-37。

表 8-37 陨石中铊的平均丰度 (ppb)

铁陨石		顽火辉石球粒陨石	普通球粒陨石	碳质球粒陨石	无球粒陨石	资料来源
金属相	陨硫铁					
	10—200	70—140	0.4	70—140	—	瑞德等，1960
	—	—	1.0	140	—	泰勒，1964
	100	96	1.0	97	0.7	维诺格拉多夫，1965
1.35	113	120	1.3 (H群)　0.75 (L群)	130	0.75	肖等，1974

由上表可见，在铁陨石中相对于金属相，铊是集中于陨硫铁内；顽火辉石球粒陨石和碳质球粒陨石较普通球粒陨石和无球粒陨石，相对地要富集铊。陨石的 Rb/Tl 比值变化广泛，从碳质球粒陨石的 10 左右到某些球粒陨石的 10,000 以上。

根据阿波罗-11所采集的月球样品得出5类型A和B样品及8类型C和D被测定为0.63和2.44ppb（凯伊斯等，1970），具有 Rb/Tl 比值分别为4.231及1.454。

关于地球中铊的含量，根据布鲁克斯和阿伦斯（1961）资料，定为0.004 ppm。地壳中铊的丰度，经不同研究者的工作，逐年有所修正：肖（1952，1957）基于大量不同火成岩及沉积岩的分析而得出数据为1.3 ppm，维诺格拉多夫(1962)定为1 ppm，泰勒和怀特(1967)得出大陆地壳中铊的平均含量为0.55 ppm，近年的最新资料（肖等，1970）修正为0.8 ppm。

二、内生作用中铊的地球化学

分析了铊的原子构造特征、化学、结晶化学性质及类质同象特征之后，得出了最有趣的结论是铊有亲石和亲硫的相矛盾的特性，因此铊在自然地质作用中的行为表现为固定的双重性特点：一方面铊与碱金属一起集中在某些含钾的矿物中(如岩浆作用、伟晶作用等)；另一方面它堆积于热水溶液中，并且在颇大程度上表现为亲硫的性质，同 Pb、Zn、Fe、As、Sb 等共生一起。

不同岩浆岩类型中铊的平均含量，基于许多研究者的资料，可以得出下列特征数值(表8-38)。

表8-38　各种岩浆岩类型中铊的平均含量

（据 B. B. 伊万诺夫，1964）

岩　石　类　型	Tl(ppm)
超基性岩	0.10
基性岩	0.27
中性岩	0.83
酸性岩	1.60
碱性岩	1.50

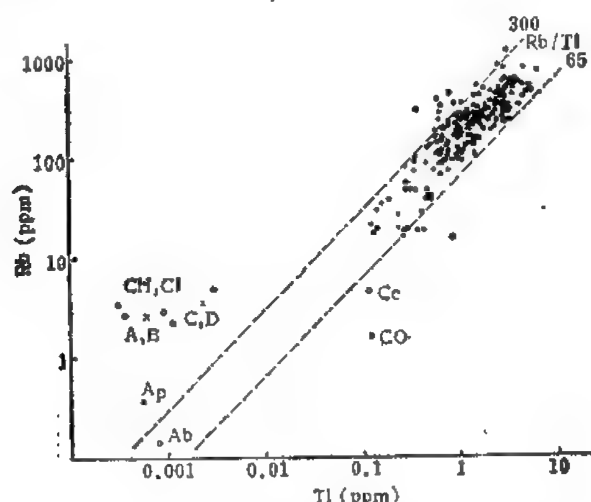


图8-20　火成岩、月岩和陨石中铊和铷的相关关系

（据阿尔布夸蚕和肖，1972）

○——陨石；●——火成岩；×——月岩

在岩浆作用中，从铊在不同类型岩浆岩中的分布可以看出，铊的含量自超基性岩向酸性岩和某些较小程度上向碱性岩是增加的。在超基性岩和基性岩的结晶作用中不形成铊的集中，它于这些岩石中的平均含量低于克拉克值。铊趋向于在较酸性的岩石中富集，已知的铊的矿化作用在成因上也均与花岗岩类岩石和碱性岩相关。

许多研究者都曾指出，在岩浆作用中铊与钾，特别是铊和铷紧密相关。关于铊和铷在火成岩、月岩和陨石中的相关关系如图 8-20 所示。

花岗岩类岩石中铊的地球化学研究，积累了较多的资料。在花岗杂岩体中铊表现有向晚期相聚集的倾向（表 8-39）。

表 8-39　花岗岩不同岩相中铊的分布

（以中天山为例，据塔乌松，1961）

侵　入　岩　相	铊的平均含量（ppm）
闪长岩及辉长闪长岩	0.7
花岗闪长岩及花岗岩	1.3
浅色花岗岩	2.5
脉状细晶岩	4.7

在花岗岩形成作用中，铊的地球化学行为虽与钾有紧密联系，但由于铊较钾的离子半径大，具有大的挥发性以及电负性的差异，因此铊在晚期酸性岩体中的富集程度要比钾强，表现在 K/Tl 比值自早期向晚期作规律的下降，以之可作为灵敏的地球化学指示剂。相反，铷和铊二元素由于行为相当一致，因此 Rb/Tl 比值不如 K/Tl 比值变化显著。

在花岗岩类岩石中，钾长石和黑云母是富集铊的主要矿物，由于钾长石在数量上比黑云母要多，因此岩石中铊含量的 60—90% 都与钾长石相关。碱性岩中铊的分布与花岗岩大致相似，主要区别是 K/Tl 规律递降现象在碱性岩体中比较少见。

铊在主要的结晶作用过程乃是分散在岩浆岩中，但是一部分铊则与其它碱质、金属和挥发分一起集中于岩浆活动的最末期，转入于伟晶岩及岩浆期后热液形成体中。

在伟晶作用中，铊和铷、铯一样属于富集的元素组，和花岗岩类有关的伟晶作用，铊有着显著聚集，对于钠-锂类型锂、铯的花岗伟晶岩来说，铊是最为特征性的，同时铊的主要堆集发生于伟晶作用的最晚阶段——于其形成的气成-热液阶段；但是对于碱性伟晶岩，铊则不是典型的，内中未曾发现铊的含量增高。

铊在气成-热液交代作用中的行为，实质上与它在稀有金属伟晶岩形成体的晚期相中的行为无甚差别。已知局部地区达到数十ppm 的铊含量系和火成岩交代蚀变作用，特别是和云英岩化作用和天河石化作用相关。

如果说在上述作用过程中铊表现为亲石元素的话，那么在热液作用中其亲石性质已表现较弱，而主要属于典型的亲硫元素，并且其化合物的形成是在高硫的还原环境中。

由于铊在热液作用中，很大程度上是处于两种形式：一方面它类质同象地进入钾的硅酸盐及各种硫化物的结晶格架中；另一方面则形成自己的独立矿物，但后者的作用是很小的。因此除了钾的云母以外，对铊特别有意义的是 Pb、Fe、部分的 Zn、Cu 硫化物、Pb、Ag 和其它元素的硫盐。在热液作用的所有时期中，铊都是与 Pb、Fe、Cu、Bi、Ag、Zn、Sb、As 等元素相关，具有它们各种不同的共生组合及化合物，铊是这些金属硫化物矿

床中矿石的经常伴存者。铊在热液矿物中的含量通常不高，并且无论同一矿床还是不同类型矿床，其含量是变化的(图 8-21)。在闪锌矿中的铊，现有资料表明，铊在低温闪锌矿中发生富集(图 8-22)。

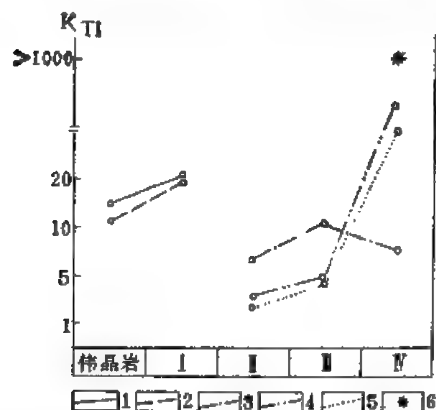


图 8-21　不同矿床中铊的含量的克拉克值

I——高温交代体；II——高温热液矿床；III——中温热液矿床；IV——低温热液矿床；
1——长石；2——白云母；3——方铅矿；4——黄铁矿；5——闪锌矿；6——铊矿物

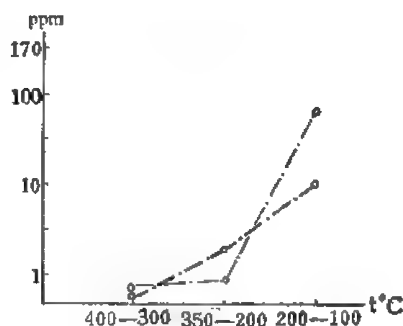


图 8-22　闪锌矿中铊的含量与形成温度的关系

三、表生作用中铊的地球化学

当含铊的岩石及矿石氧化时，在搬运及重新沉积的过程中，铊的地球化学行为的研究尚很不够，这一作用的研究具有很大的复杂性。由于铊的二重性质和在氧化带中于一定条件下 Tl^{1+} 能转变为 Tl^{3+}。

氧化还原条件对铊在表生带中的活动有很重要的意义。Tl^{1+} 类似碱金属，活动性大，易于迁移；Tl^{3+} 则与 Al^{3+}、Mn^{4+} 相似，容易沉淀而活动性大大减低。铊的氧化还原电位与 4 价锰相近，而与铁相差较大，因此在表生循环中 Fe^{3+} 的出现，并不一定有 Tl^{3+} 的出现，只有当 Mn^{4+} 存在时，Tl^{3+} 才具有稳定的存在条件。Tl^{3+} 只有在地表的强氧化条件下才开始形成，在一般条件下 Tl^{1+} 仍表现稳定，仍可以 1 价状态迁移。

在原生的含铊硫化物矿床氧化时，铊很容易以易溶的硫酸盐形式进行迁移(当 20℃ 时 Tl_2SO_4 的溶解度为 48 克/升)。铊在这些条件下的携带矿物主要是各种胶体、锰的氢氧化物、碱金属和铅的硫酸盐及某些其它矿物。

因此，形成于氧化带的胶体，特别是锰的氢氧化物是主要吸着剂，可吸附部分的铊(由 10—2300 ppm)，还常同钾一道进入于黄钾铁矾等成分中，因而一部分乃固定于原地，其它部分则带入于围岩中(使围岩染上黄色而可作为寻找原生铊矿床的一种标志)以及分散于循环水内，后者有时造成次生硫化带内铊的高含量，于某些特别有利的条件下还能形成铊的独立矿物。

原生岩石矿物中存在的铊，风化后只有少量可进入海水，曼海姆(Manheim, 1965)发现海水中铊的含量低于 0.01 ppb。

关于沉积岩中铊的平均含量，根据不同研究者的资料，可以选列于表 8-40。

铊的吸附作用和亲铜性对其在沉积循环中的富集起着主要作用；某些粘土质岩石中铊的高含量乃由于铊在粘土矿物中被吸附所致；在还原条件下有 H_2S 存在时形成的黑色

表 8-40　沉积岩中铊的含量（ppm）

页岩	砂岩	碳酸盐	深海沉积物		硬砂岩	锰结核	研究者
			碳酸盐	粘土			
0.69	0.82	0.05	—	—	—	—	肖，1957
1.4	0.82	0.0n	0.16	0.8	—	—	涂和魏，1961
0.3	—	—	—	—	0.3	—	泰勒，1961
1.55	1.54	0.065	0.18	0.75	—	—	霍恩等，1966
0.9	1.0	0.05	0.16	0.6	0.3	100	肖等，1970

页岩更富铊，则可能呈 Tl_2S 形式重新沉淀下来。在沉积的锰矿石中，也常有较高含量的铊；煤中硫化物相所含的铊比煤本身为高；其它在钾盐矿床和铝土矿中通常存在有几个 ppm 的铊或更低。

现有资料表明，有机物质有富集铊的可能性。海生动物的干物质可以含到 0.03 ppm 的铊，少量的铊可以刺激酵母的生长，但铊是毒剂，土壤中含铊过量会引起植物、牲畜和人的中毒。

四、变质作用中铊的地球化学

变质岩中铊的分布研究尚很不深入，有关含量分布资料，据不同研究者的报道择列于表 8-41。

表 8-41　变质岩中铊的含量（ppm）

岩石名称	平均含量	研究者	岩石名称	平均含量	研究者
千枚岩	0.60	肖，1952	片麻岩	2.2	布鲁克斯，1960
片岩	2.0	斯列普涅夫，1961	闪长片麻岩	0.42	肖，1952
含绢云母石英岩	0.02	库巴纳耶夫，1966	花岗闪长片麻岩	0.72	肖，1952
石英绢云母片岩	0.16	库巴纳耶夫，1966	石榴子石片麻岩	0.25	肖，1952
石榴子石片岩	1.0	肖，1952	角闪岩	0.40	肖，1952
黑云母角闪石片岩	0.35	肖，1952	榴辉岩	0.03	布鲁克斯，1961

值得特别指出，有很大理论意义，也可能有重要实际意义的是对在硫化矿床中分布很广的绢云母中铊的行为的研究。已有的资料表明，铊很广泛地分布在热液成因的变质的绢云母中，有时它的含量达到 10 ppm，因此这就要求对区域变质形成的绢云母岩石中铊的分布进行专门研究，在这些岩石中铊的含量比热液成因的要低，因为当其形成时缺乏铊的带入，在热液绢云母中可以预料铊的经常存在，所以铊可以作为对黄铁矿矿床的补充找矿标志。

第七节　锗

锗是周期系中第四(氪)周期第四族的元素，它在 1871 年门捷列夫曾预言有一个"类硅"的当时还未被发现的同族元素存在，经过 15 年之后，于 1886 年正式发现了这一元素。

锗虽属于偶次序数的元素，有偶数的电价及周期，但它是地壳中典型的分散元素。锗

正获得愈来愈广泛的应用，目前它已是现代工业中最重要的金属之一。

一、锗的地球化学特征

锗的电子构型为 $4s^24P^2$，其原子量为 72.6，包括有五种稳定同位素：

Ge^{70}——20.55%； Ge^{72}——27.37%； Ge^{73}——7.67%； Ge^{74}——36.74%；

Ge^{76}——7.67%。

除了自然同位素以外，锗已知有 9 个人工短寿命的同位素： Ge^{65}、Ge^{66}、Ge^{67}、Ge^{68}、Ge^{69}、Ge^{71}、Ge^{75}、Ge^{77}、Ge^{78}。

锗的主要地球化学参数如表 8-42。

表 8-42 锗的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Ge	32	72.59	13.6	5.35	937.4	2830	$4s^24p^2$	2.0	1.5
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位 (伏特)			离子电位	EK 值
4−,2+,4+	1.225	1.22	0.73(+2) 0.53(+4)	7.88	$GeO_2 + 2H^+ \longrightarrow GeO$，−0.12			7.55(+4) 2.74(+2)	10.53 (+4)

锗同 Sn、Pb 一样，次外电子层共 18 个电子，为典型的铜型离子。它有 4 个价电子，容易失去价电子而形成稳定的 Ge^{4+}；在还原条件下，锗易形成 2 价离子。Ge^{2+} 与 Sn^{2+} 均是强还原剂，在自然条件下不易存在。

锗是典型的两性元素，随介质中 H^{1+} 浓度的大小存在于以下平衡中：



$$Ge^{4+} + 4OH \rightleftharpoons Ge(OH)_4 \rightleftharpoons H_4GeO_4 \rightleftharpoons 2H^{1+} + GeO_3^{2-} + H_2O。$$

介质中酸性增强，平衡向左移动。Ge 主要以 Ge^{4+} 简单离子状态存在，在酸性岩浆射气中，F、Cl 存在可形成 GeF_4、$GeCl_4$ 等极易挥发的化合物；在碱性介质中平衡向右移动，Ge 以 GeO_4^{4-} 和 GeO_3^{2-} 等形式存在。GeO_4^{4-}、GeO_3^{2-} 与 SiO_4^{4-}、SiO_3^{2-} 在化学性质(属弱酸)和结晶化学性质上都很相似，因此决定了自然作用中 Ge 和 Si 广泛的类质同象置换关系。

大部分研究者在讨论锗的地球化学特点时，均强调指出锗与二氧化硅的密切关系，特别是 $[GeO_4]^{4-}$ 四面体置换硅酸盐中 $[SiO_4]^{4-}$ 而存在于各种硅酸盐矿物内，但是锗类质同象进入各种硅酸盐中的能力是不一致的，富含硅的矿物(如石英、长石)往往不含锗或含量极低，П. Г. 加里斯证实了在正硅酸盐及辉石中锗的含量大于与之共生的长石中的含量 2—8 倍，这种现象显然与矿物结构的特点有关，同时因为形成多元酸(如复硅酸盐)并不是锗的特点，所以锗较易进入硅氧四面体聚合能力最小的硅酸盐矿物的晶格中。此外，4 价锗的最大特点是与氧能形成两种配位数，即 4 和 6，这样它在结晶化学上就与 Al^{3+} 相似，而能与 Al^{3+} 以及 Fe^{3+}、Ti^{4+}、Cr^{3+}、Sn^{4+}、Mn^{4+} 等置换和紧密伴生。

锗的亲硫性使其富集在某些硫化物矿物中，它在硫化矿物中与在氧化矿物中有着不同的结晶化学性质，这方面，虽然目前研究得还不够，但可指出的是 Ge^{4+} 与 S^{2-} 形成的四面体配位构造具很大的稳定性，锗系进入到硫四面体晶格中。锗以 Ge^{4+} 类质同象进入

闪锌矿晶格并在其中发生富集，为锗在硫化物矿物中结晶化学的最大特点。但戈尔德施密特认为：许多高价的锗化物很容易还原成低价的锗化物，他测定了 GeI_2 化合物中配位数等于 6 的 2 价锗，它的离子半径为 0.8 Å，这与 2 价锌的离子半径（Zn^{2+} = 0.83 Å）相似，因此 2 价锗很可能存在于闪锌矿和纤锌矿中。但也有人认为 Ge 是以 GeS_2 形式进入闪锌矿内。

锗在硫化矿物中除类质同象进入简单硫化物矿物晶格外，还形成 GeS_3^{2-} 及 GeS_4^{4-} 等形式的硫锗酸根类质同象进入含硫盐类矿物。

锗除以分散状态进入许多矿物成分中外，在稀少的场合下还形成了含量超过 1% 而可视为锗的独立矿物。它们主要产于西南非洲的特苏墨布矿床。其硫化物矿物的化学成分，维恩（Viaene）和莫里奥（Moreau）于 1968 年提出了下列的分子式：

germanite：$Cu_3Fe_{0.5}Ge_{0.5}S_4$ 或 $Cu_{2.8}Fe_{0.6}Ge_{0.6}S_4$，

renierite：$Cu_{2.4}Fe_{1.2}Ge_{0.4}S_4$ 或 $Cu_{2.5-3}FeGe_{0.5-0}S_4$，

briartite：Cu_2FeGeS_4。

在特苏墨布 Cu-Pb-Zn 矿床的氧化带中还发现了下列几个矿物：

Stottite：$Fe_{4-5}H_{8-6}[GeO_4]_4 \cdot 8H_2O$（Strunz 等，1958）

fleisherite：$Pb_3[Ge(OH)_6/(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$，和

itoite：$Pb_3[GeO_2(OH)_2(SO_4)_2]$(Frondel and strunz，1960)

Schaurteite：$Ca_3[Ge(OH)_6(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$(strunz and Tennyson，1967)。

许多研究者曾陆续研究了锗的丰度，积累了较多的资料。关于锗的宇宙丰度，据格伦兰德(1963)的估算为 10^6Si 原子中为 20.4 Ge 原子；卡梅伦(1959)计算为每 10^6 Si 原子中为 25.3Ge 原子；修斯和尤瑞(1956)计算的宇宙原子丰度为 51 Ge 原子，该数值与近年研究比较显然要高得多。

对陨石中锗的丰度研究表明，锗在镍-铁相中的含量最高，在硫化物相中次之，在硅酸盐相中最低，显示了锗具有强烈的亲铁性质，它可能富集在地球内圈，而在地球的岩石圈中比较稀少。据黎彤（1976）的资料，锗在地核中的丰度为 310ppm，下地幔为 1ppm，上地幔为 1.1 ppm，地壳为 1.4 ppm，与陨石中的分布基本一致。

劳佛林等（1957）指出，在铁陨石中 Ge 与 Ga、Ni 的含量密切相关。锗的含量随 Ga 含量的增高和 Ni 含量的减低而升高(图 8-23)。

在所划分的四个组中锗的含量是明显不同的：I 组(以粗粒八面体为特征)300—420 ppmGe；II 组(包括粗八面体和六面体)为 130—230 ppmGe；III 组（为中粒构造）15—80 ppm Ge；IV 组(特征是细粒八面体和富镍的不规则体)<1—1ppmGe。

球粒陨石中的锗，根据奥尼什(1956)对 18 个样品的研究，发现锗的平均含量约为 11 ppm 左右，变化于 6—12 ppm 之间，这一数值与诺达克(1934)和戈尔德施密特（1954）的数据(即分别为 31 ppm 和 55 ppm）要低得多。伊尔-瓦达尼(1957)对 6 个球粒陨石研究的平均值为 9 ppm。小西等得出球粒陨石中的含锗量平均数为 10 ppm，并将它作为锗的宇宙丰度。

锗的含量在不同类别球粒陨石中是变化的，格伦兰德和劳佛林(1965)研究证明，在碳质陨石和顽火辉石陨石中锗的含量较在其它类别中为高，同时 Ge/Ni 的比值也最大（分别为 31.9 和 20.3 × 10^4）。据塞耶德等的研究，磁性部分（占球粒陨石样品的 38.8%）含

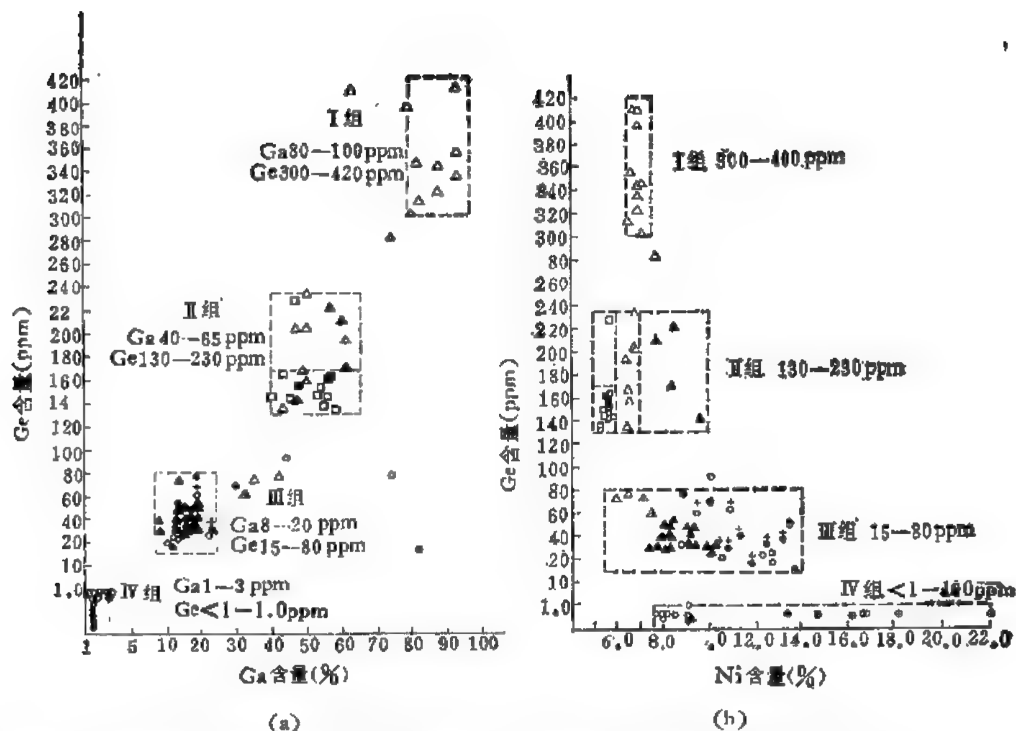


图 8-23 铁陨石中锗的含量变化与 Ga 和 Ni 的含量相关关系图(据劳佛林等，1957)

(a) 铁陨石中的锗与镓的含量关系图；(b) 铁陨石中的锗与镍的含量关系图

Ge 29ppm，非磁性部分(占样品的61.2%)含 Ge 仅 2.5 ppm。

锗在地壳中的平均含量，经过许多人的长期研究，表明为 1.5±0.5 ppm。看来取其为 1.5 ppm 是适当的。月球物质中锗的含量较地壳为低，月海玄武岩中仅含 *n*—*n*0ppb 的锗。

二、内生作用中锗的地球化学

根据目前所获得的锗在岩浆成因的矿物和岩石中的分布资料，可以得出这样的结论，即锗是一个分布很广的元素，几乎在所有岩浆岩以及岩浆矿物中都发现有锗的存在。各主要类型岩浆岩中锗的平均含量如表 8-43。

表 8-43 主要类型岩浆岩中锗的平均含量 (ppm)

元素	超基性岩		基性岩		中性岩		酸性岩		
	涂和魏	维	涂和魏	维	正长岩	闪长岩	富钙	贫钙	花岗岩
					涂和魏	维	涂和魏	维	维
锗	1.5	1	1.3	1.5	1	1.5	1.3	1.4	1.5

由表 8-43 可见，锗在所有类型岩浆岩中的丰度大约为 1·*n*ppm Ge，并且在基性岩和酸性岩之间没有差别，至少酸性岩中锗的含量不大于较基性岩类中的含量，这同戈尔德施密特、费尔斯曼等早期研究所指出的关于锗在岩浆岩中的含量大体上与硅含量成正比，即二元素平行增加富集在残余熔融体中的结论是相反的。

现在可以认为锗在岩浆结晶演化过程中，并不只是跟着硅一个元素活动，而还同其它元素相关。锗在普通岩浆岩中间的相当均匀的分布，正是由于它具有置换造岩矿物里许多其它元素的能力。这从锗在造岩单矿物中的含量可以得到证明(表 8-44)。

表 8-44 某些岩浆岩单矿物中锗的含量

(据 Имгрэ 等，1964)

矿物名称	Ge(ppm)	矿物名称	Ge(ppm)
橄榄石	1.3—50	斜长石	1.1—50
辉　石	<10—50	钾长石	1.2—50
榍　石	<10—10	黑云母	2.3—7.5
钛铁矿	<0.8—10	白云母	2—59
磁铁矿	1.2—0.0x	石　英	0.08—50

锗在岩浆作用中表现为典型的分散元素，不能产生有工业价值的富集现象，并且沿着两条途径进入晶格内：一条是以六次配位进入矿物置换与 Al^{3+} 相似的一系列离子；另一是以四次配位状态置换硅而进入硅酸盐矿物中。前者并不排斥同时有后者的可能，但后一倾向不如前者表现明显。锗进入正硅酸盐和辉石中的能力较与之共生的长石为大，因此它能集中在岩浆分异早期的产物中，但这种富集规模并不太大，一部分锗即转移堆积于晚期残余熔融体内，但因酸性分异体也未发生明显富集，同时 Ge/Si 在分异系列中保持固定，只有少量的锗堆集于浅色花岗岩和长英岩脉中。

由于岩浆岩中锗的含量数据尚不是很多，因此仅对花岗岩中锗的含量进行了数据统计处理，结果表明锗在花岗岩中是呈对数正态分布(图 8-24)。

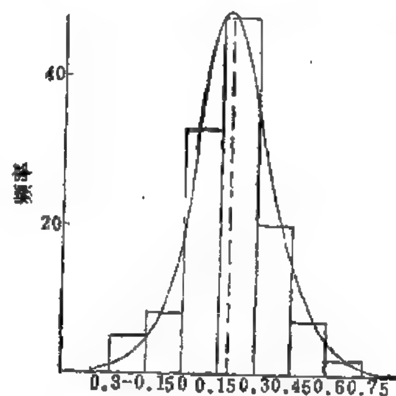


图 8-24 花岗岩中锗的分布

(据重叟，1970)

在伟晶岩形成作用中，锗发生了较岩浆作用有某些集中，并且由于锗的离子半径较小，价能量系数值较大，使之在伟晶作用过程中以最广泛的析出范围为特征。

对各种不同类型伟晶岩的研究表明，锗存在于酸性岩或碱性伟晶岩的许多硅酸盐矿物中，但在伟晶岩中也未发现有实际意义的富集现象。在花岗伟晶岩中，锗最常见于黄晶、锂辉石、透锂长石、绝榴石、石榴子石、长石、锆石中，在这些矿物内的锗含量为 0.00n—0.0n%。在碱性伟晶岩中，锗的含量比花岗伟晶岩中要低，且倾向于和含钛矿物的共生，锗的含量在大多数场合下为 0.001% 左右，很稀少地达到 0.005%。

气成-热液作用可导致锗的某些集中，有些锗的化合物(特别是卤化物)所具有的大的挥发性能使锗以挥发状态进行迁移，同时以 GeO_2 形式的锗在高温高压下具有极大的溶解性(较 SiO_2 几乎大 3 倍，也大大超过象 SnO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 等许多化合物的溶解性)，GeO_2 的这一性质使锗很易呈气态或气水溶液进行搬运，以之可用来解释黄晶、锂云母、黑柱石等矿物中锗的高含量的原因。当卤素以氟的形式存在于岩浆气-水溶液中时，是锗搬运和集中的有利因素(图 8-25)。

锗在气成-热液作用中优先进入硅酸盐成分中，较少地于氧化物中，在硫化物内更为稀少。锗的相当集中见之于云英岩内，其中锗的含量为～10—3 ppm。

在云英岩、夕卡岩和含钨锡的高温石英脉矿床中，锗最常见于黄晶（平均为200—300 ppm）、石榴子石（0.001—0.0n%）、电气石（<10—100 ppm）中。气成-热液作用形成的矿石矿物（锡石、黑钨矿、黄铜矿等）中锗很少存在，其量仅0.00n%。另外，在富含铜的夕卡岩矿床，常发现锗呈杂质于硫化物内，但无疑含锗硫化物是晚期热液作用的产物，夕卡岩中锗的主体仍是进入高温的夕卡岩矿物之成分中。

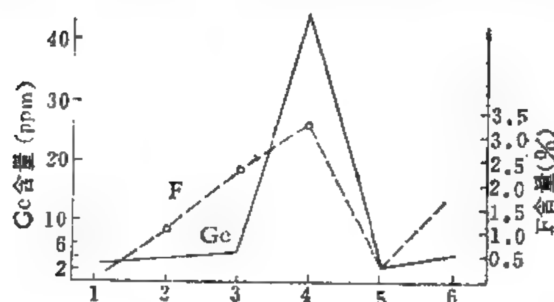


图 8-25 云英岩化花岗岩中锗同氟含量的相关关系（据施彻娃等，1966）

1——花岗岩；2——云英岩化花岗岩；3——石英-白云母云英岩；4——黄晶-石英云英岩；5——石英云英岩；6——白云母云英岩

内生的迁移作用中，锗的最大富集是发生于热液作用阶段，这主要与锗的相当活动性、化合物的易挥发性和高溶解性相关。锗的独立矿物、甚至具工业价值的锗矿床，都属于热液成因的。

在热液作用中锗的地球化学行为的典型特征是它表现的亲硫性质，并使之堆积于中温特别是低温条件下的硫化物及硫盐中，在高温状态下所表现的亲石性质，于热液作用中则表现很微弱，热液成因的硅酸盐及二氧化硅中锗仅很微量存在。锗常存在于含 Zn、Sn、Fe、Cu 的矿物中。高温热液条件下，锗的亲硫性表现不强，许多研究者早就证实高温的黑色及黄色的闪锌矿是贫锗的，随着热液温度的降低，同时也是硫浓度的增高，锗愈来愈多地进入硫化物矿物晶格，开始表现其强烈的亲硫性质，锗存在于许多硫化物中不仅由于结晶化学上的近似性，而且还由于其它物理化学因素[如锗和其它元素硫化物形成的自由能的相近似（表 8-45）]。

表 8-45 锗和某些其它元素的硫化物形成的自由能

（据 A. Л. 查格扬斯基，1962）

硫 化 物	形成自由能千卡/分子 ($t=298°$)	硫 化 物	形成自由能千卡/分子 ($t=298°$)
GeS	24.6	FeS	23.5
GeS_2	50.1	PbS	22.5
SnS	30.5	CuS	16.8

许多研究者对闪锌矿的含锗性特别注意，表明了随温度降低，其锗含量增高（图 8-26），在高温矿床的闪锌矿内锗的含量很少超过 5ppm，而中温热液形成的闪锌矿中锗的量含变化于 5—50 ppm 之间，较少达 100 ppm，低温的闪锌矿及纤锌矿则由 50 ppm 到千分之几的含量。锗在闪锌矿中的存在形式尚未解决，假定 Zn 为 Ge 所替代或者 GeS-ZnS 固溶液的形成。

热液矿床不同类型闪锌矿中锗的富集系数研究结果如图 8-27，随温度降低而增高的趋势在碳酸岩中的矿床表现尤为显著。

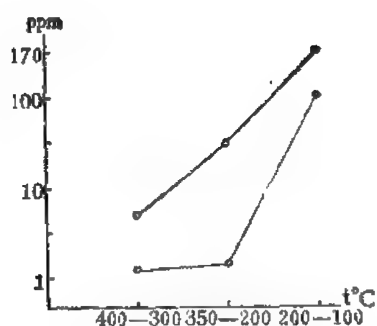


图 8-26　闪锌矿中锗的平均含量与形成温度的依赖关系（据 B. B. 伊万诺夫，1966）

粗线——在碳酸盐岩石中；细线——在硅酸盐岩石中

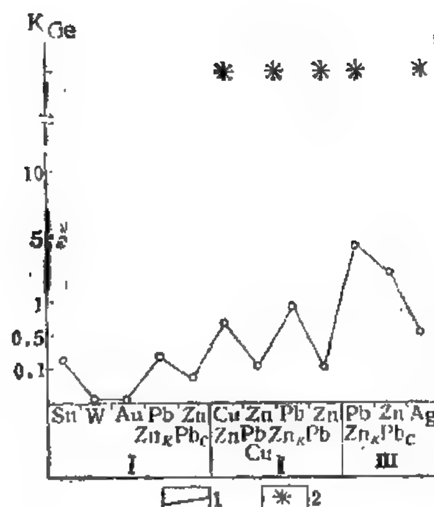


图 8-27　不同类型热液矿床中的闪锌矿中锗的富集系数（据 B. B. 伊万诺夫，1966）

I——高温硅酸盐-硫化物矿床　II——含铁硫化物矿床　III——碳酸盐-重晶石-萤石-硫化物矿床　1——闪锌矿；2——锗矿物　K——在碳酸盐岩石中；C——在硅酸盐岩石中

三、表生作用中锗的地球化学

所有原生含锗矿物在地表条件下都是不稳定的，以各种速度发生氧化分解，大多数情况下锗呈4价状态被淋滤溶解而进入水溶液中。已知富锗的热液硫化矿床氧化带中的锗被大量地带出，次生富集带形成的硫化物中锗的含量也很低。仅在西南非洲特苏墨布矿床的氧化带有某些矿物富集锗的情况，发现在某些次生砷酸盐矿物富集锗，一些磷酸盐中也含锗较高，这可能与 Ge^{4+} 置换 As^{5+}、P^{5+} 离子有关。富锗矿床氧化带的胶体形成物和褐铁矿中也常富集锗，个别情况下有时形成锗的独立氧化物矿物。

因作为第四族元素的锗，很大特点是其 $4s$ 和 $4p$ 电子的相对低的电离势，故常以4价态出现在天然水中。当25℃时 GeO_2 在水中的溶解度为0.447%，在20℃时 Na_2GeO_3 为19.85%。二氧化锗在水溶液中这种具有较 SiO_2 大得多的溶解度（SiO_2 在25℃时实际上不溶于水），决定了它在地表迁移过程中的高活动性，使锗与一系列在原生过程同其共生的元素（如 Si^{4+}、Ti^{4+}、Sn^{4+} 等）发生分离，并很容易地进入于离子化的水溶液中。

因为 GeO_2 的高溶解度，转入表生溶液中的锗大部分被迁移较远，在迁移过程中于一定物理化学条件下通过不同方式固定于各种沉积物中，所以河水和海水中锗的含量均很低。海德和科奈尔（Heide & Körner, 1962）研究了德国赛尔及鄂比河水样品，含0.029—0.106 ppbGe。伊尔-瓦达尼（El-wardani 1957）测定海水中锗的含量为0.05 ppb（巴顿1959年测定为0.06 ppb），深部海洋和地表水含有相类似的锗含量，在热泉水中大部分样品含1—15 ppbGe。

沉积岩中锗的丰度主要取决于矿物成分。已有资料表明，碳酸盐矿物和石英中仅含0.0*n*—0.*n* ppmGe，而粘土矿物特别是伊利石和高岭土中则有相对较高的锗含量（大约*n*ppmGe）。因此在砂质沉积物和碳酸盐岩石中锗的含量则也低，而相对地在泥质沉积物内则含锗较高。

普通沉积物和沉积岩中锗的平均含量如表8-46。

表 8-46 沉积物和沉积岩中锗的丰度

（据涂和魏，1961）

页岩	1.6 ppm, Ge	深海沉积碳酸盐	0.2 ppm, Ge
砂岩	0.8 ppm, Ge	粘土	2.0 ppm, Ge
碳酸岩	0.2 ppm, Ge		

与其它沉积物相比，铝土矿不特别富锗，据登雅科夫等（1964）的资料，铝土矿中锗的含量大致变化于 1.0—3.6 ppm，平均约为 2.4 ppm。沉积氧化锰矿石也是很少含锗或根本不含锗。而沉积氧化铁矿石中锗的高度富集(含量为 10—100ppm）则长期为许多研究者所注意，现知氢氧化铁胶体是锗的最好沉淀剂，实验证明，当 pH = ～6—8—10 时，$Fe(OH)_3$ 自溶液中吸附的锗分别为 93.5%、91.2%、82.3%。沉积的硫化物矿石中大部分也是贫锗的，大多仅为 5 ppm。

锗在表生带中的地球化学行为的另一典型特征是，它具有堆积于某些可燃性有机岩特别是煤中的显著倾向。锗在煤及煤灰中的含量变化很大，在煤中锗的含量在大多数场合下为 $n$ppm，个别稀少场合下达到 50—100 ppm。在煤灰中它通常含最甚高，有时可达到 1%，某些国家的煤已成为工业提取锗的基本源泉。

我国煤中锗的分布研究表明*，主要有四个特点：1）煤中锗的含量与煤岩成分有密切关系，镜煤是锗的最大载体，丝炭组分中含锗很低；2）锗在煤层顶、底部有局部富集现

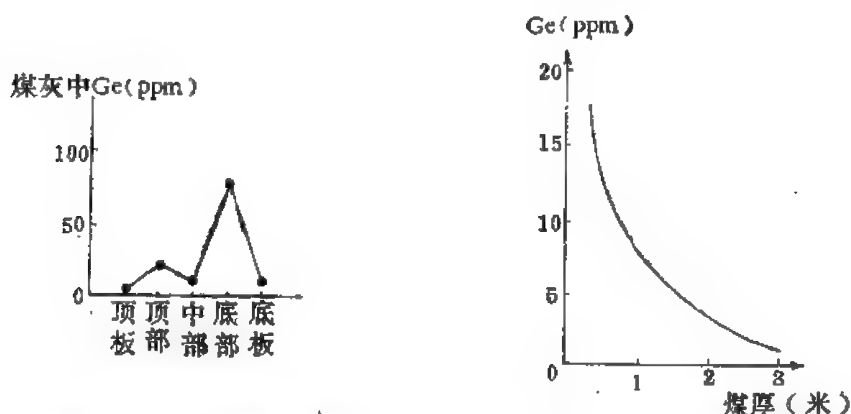


图 8-28 在煤层不同部位中锗的含量变化

图 8-29 煤中锗的含量与煤层厚度的关系

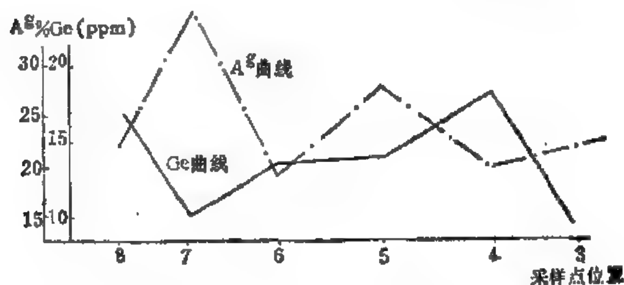


图 8-30 原煤灰分（A^g）与含锗量关系的曲线图

* 据西安煤炭科学研究所，1972 年资料。

象，锗含量一般从煤层顶、底部向中部急剧降低(图 8-28)；3）在同一煤系中，一般薄煤层比厚煤层含锗高，在同一煤层中，随煤层厚度增加锗的含量减少(图 8-29)；4）一般情况下，煤中锗的含量与灰分成反比，与挥发分成正比(图 8-30)。

关于煤中锗的存在形式，目前有三种看法：1）游离的锗离子以吸附形式存在于煤中；2）呈硅锗酸盐或锗硫化物的形式存在于煤的矿物质中；3）呈锗的有机化合物，即以锗腐殖酸盐的形式存在于煤的有机质中。我国有关单位研究认为第三种是最主要的，其余二种则很次要。

鉴于煤矿井水中锗的含量较海水及矿泉水均高出数十倍，由于在煤田以外和煤层顶板的水样中并不含锗，因此可应用水文地球化学方法普查锗矿及评价煤层的含锗性。

在某些植物、动物以及人体内部都有微量锗的发现，但锗在这些生命活动中所起的生理作用尚没有详细研究过。

四、变质作用中锗的地球化学

变质岩中锗的平均丰度被定为 1.7 ppm，这一数据由于千枚岩中锗的含量相对较高而显得偏高一些。主要变质岩类型锗的平均含量如表 8-47。

表 8-47　不同变质岩类型中锗的平均含量

(据巴顿等，1959，威宁格，1965 和斯奇朗，1968)

岩石类型	样品数	Ge 的平均含量（ppm）
石英岩	13	1.4
石英千枚岩	8	1.5
千枚岩	12	2.5
片岩	10	1.7
正片麻岩	5	1.7
副片麻岩	9	1.5

关于变质反应中锗的行为尚未很好研究，值得指出的是沉积变质的铁矿石有的已成为具有工业价值的锗原料，在铁矿石中磁铁矿型较赤铁矿富含锗，它在沉积变质磁铁矿内系以六次配位状态进入磁铁矿晶格置换 Fe^{3+}，其置换方式为 $Ge^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$，锗由吸附状态进入磁铁矿晶格，大概是在胶体氢氧化铁经受静压变质作用，在去水再结晶成无水氧化铁的过程中发生的。

煤中的锗，在同一构造单元内，成煤时代愈老，所经历的地质作用愈多，煤层由于受温度、压力的作用，使其变质程度逐渐加深，从而导致煤中锗脱离煤的有机物质而逸散迁移，因此变质程度愈深的煤，其锗的含量愈低。

第八节　硒和碲

硒是 1818 年在生产硫酸的废物中发现的，而碲的发现较硒稍早，远在 1782 年即已发现。根据性质以及在自然界中的存在条件，硒碲二元素在很多方面都很相似，所以通常它们被视作一个地球化学元素对。

硒和碲位于周期表的第六族——氧亚族，硒在第四周期，而碲在第五周期，位于 S-Se-Te 系列，与硫的性质颇为相似。硒碲在自然界一般以分散状态存在，它们虽能形成一些独立矿物，但极少形成具有工业意义的独立矿床，因而它们属于分散元素之列。硒和碲的应用范围一直很有限，近年来它们找到了广泛的应用领域。

一、硒和碲的地球化学特征

硒在自然条件下，已知有六个稳定同位素，它们的相对丰度如下：

同位素　Se^{74}　Se^{76}　Se^{77}　Se^{78}　Se^{80}　Se^{82}

含量(%)　0.87　9.02　7.58　23.52　49.82　9.19

此外，硒还有已知 10 种人工制造的短寿命同位素。

碲有八个稳定同位素，它们相对丰度如下：

同位素　Te^{120}　Te^{122}　Te^{123}　Te^{124}　Te^{125}　Te^{126}　Te^{128}　Te^{130}

含量(%)　0.089　2.46　0.87　4.61　6.99　18.71　31.79　34.49

此外，还获得了 18 种人工制造的短寿命的同位素。

硒的电子构型为 $4s^24p^4$，碲的电子构型为 $5s^25p^4$。可见硒和碲的最外层均有 6 个电子，与金属及氢化合时表现为 2－，而与氧等化合时则失去电子表现为 4＋，6＋。二者均属于铜型离子。

硒和碲的地球化学参数列于表 8-48。

表 8-48　硒和碲的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Se	34	78.96	16.5	4.81	217	684.9	$4s^24p^4$	2.4	0.05
Te	52	127.60	20.5	6.00	449.5	989.8±3.8	$5s^25p^4$	2.1	0.001*
地球化学电价	**原子半径[Å(12配位)]**	**共价半径(Å)**	**离子半径[Å(6配位)]**	**电离势(电子伏特)**	**还原电位(伏特)**			**离子电位**	**EK 值**
2－，0，4＋(6＋)	1.161	1.076	1.91(－2) 0.42(＋6)	9.75	$Se \rightarrow Se^{2-}$，－0.78			－1.05(－2)	1.10(－2)
2－，4＋(6＋)	1.432	1.295	2.11(－2) 0.56(＋6)	9.01	$Te \rightarrow Te^{2-}$，－0.92			－0.95(－2)	0.95(－2)

* 维诺格拉多夫，1962。

由表 8-48 可以看出，硒同硫的地球化学参数比较接近，而碲与硫则相差较远(参见硫的地球化学参数表)；硒和碲之间也有明显差别，硒完全呈现出非金属性，可是碲则显出某些金属的性质。

硒、碲特别是硒由于同硫的近似性，因此它们形成广泛的类质同象关系，硒和碲在地壳中都是呈分散状态，它们绝大部分都分散到硫化物矿物的晶格中去，只有硫的浓度明显降低的场合下，才较稀少地形成自己的独立矿物。

硒最容易进入硫化物的结晶格架，在硫化矿床中本身几乎不见有硒化物。最富含硒的是镍、钴、钼、铜的某些硫化物以及铅、铋的某些硫盐，含硒少的是磁黄铁矿和闪锌矿，并且在地壳的不同地点含量也各异。以 2 价阴离子出现的碲离子，其半径比 S^{2-} 要大得多，同

时碲的化学性质以比较基性为特征，所以碲于硫化物晶格的进入要复杂得多，虽然通常碲也是硫化物矿物中经常的杂质(据戈尔德施密特资料 S:Se:Te 的重量比=290,000:50:1)，但它存在的形式问题不久前还不清楚，经详细矿石成分的显微镜研究之后，发现在大多数场合下见有碲化物的显微分泌物的存在。

正因为硒碲在自然界中相当广泛地存在于硫化物类的矿物中，之所以形成它们独立矿物的有利条件是很稀少的，主要产生在硫明显不足的某些矿床（如含硫量很少的金矿床)中，砷化物矿床中，沥青铀矿矿床中和铁矿床中等。虽然许多硒碲矿物早已知道，但其矿物学研究很差，主要是由于产出很少和颗粒太小等原因。

自然界中目前已知有 40 种硒的独立矿物，最主要的是硒银矿 Ag_2Se、辉硒银矿 $Ag_2(Se,S)$、硒铜矿 Cu_2Se、硒铜银矿 $Cu_2Se \cdot Ag_2Se$、硒方铅矿 $Pb(S,Se)$、硒铅矿 $PbSe$、灰硒汞矿 $HgSe$、六方硒铜矿 $CuSe$、黄硒铅矿 $PbSeO_4$、蓝铜硒矿 $Cu(SeO_3) \cdot 2H_2O$、硒铋矿 Bi_2Se_3 等。

碲的独立矿物已知有 39 个，最主要的有自然碲 Te、硒碲矿 (Te,Se)、碲铋矿 $BiTe_3$、辉碲铋矿 $BiTe_2S$、碲银矿 AgTe、碲金银矿 $(Ag、Au)_2Te$、碲铅矿 PbTe、碲汞矿 HgTe、碲金矿 $AuTe_2$、针碲金矿 $(Au、Ag)Te_2$、碲镍矿 $NiTe_2$、黄碲矿 TeO_2、碲铋华 $BiTeO_4(OH)_4$、碲铂矿 $PtTe_3$ 等。

虽然某些碲的矿物分布比较广泛，并于世界有的地区形成工业堆积，但总的来说，硒碲具有最主要工业意义的仍是硫化物中它们的分散状混入物杂质，其中包括呈类质同象的以及微细的机械的散布。

关于硒碲的宇宙丰度，目前尚缺乏对太阳和星体光谱的直接检测资料，卡梅伦(1968)根据对 I 型碳质球粒陨石（许多研究者承认该类型陨石可代替除高挥发性气体以外的太阳物质标本)的分析，计算出硒碲宇宙丰度(相对于 $Si = 10^6$) 的如下资料：

S　　5.06×10^5

Se　　70.1

Te　　6.76

因此，硒的宇宙丰度大约只有硫的数千分之一，而碲又只有硒的十分之一。

硒碲在陨石中的丰度，近年来为许多学者所研究，其中尤以对球粒陨石工作较多(表 8-49，表 8-50)。

硒在铁陨石和陨硫铁中的含量，据戈尔德施密特等较老的资料 (1935)，分别为 1.5—4.6 ppmSe，和 91—132 ppm；高尔斯(1962)得出铁陨石中碲的含量变化为 17—90 ppmTe，

表 8-49　球粒陨石中硒和碲的含量

（据格伦兰德，1967）

陨　　石	Se(ppm)	Te(ppm)
碳质球粒陨石类型 I	26,27	1.0, 0.94
碳质球粒陨石类型 II	14,10	1.2, 3.3
碳质球粒陨石类型 III	6.5—11	0.15—1.4
顽火辉石球粒陨石类型 I	11,34	3.9,2.6
顽火辉石球粒陨石类型 II	10—24	0.18—0.79
普通球粒陨石	4.8—8.2	0.60—0.93

而在陨硫铁中发现为1.2—5.0 ppmTe，表现出硒的亲硫性较碲为强。

表 8-50　几种球粒陨石中硒碲的原子比值

（据格伦兰德，1967）

比　　值	碳质球粒陨石类型 I	碳质球粒陨石类型 II	碳质球粒陨石类型 III	顽火辉石球粒陨石		正常球粒陨石	宇宙(修斯和尤瑞)
				类型 I	类型 II		
$Se/10^4S$	18	15	16	16	20	12	18
Se/Te	44	8.4	19	11	57	14	14

月球物质中硒碲含量的资料，据不同研究者报道，在细粒气孔状玄武岩中含硒为0.7±0.5—0.4 ppm，角砾岩中为0.17—1.6±0.8 ppm，土壤中为0.20—0.8±0.6；而碲的含量据阿波罗-11四个样品得出为8—13 ppm Te，两个角砾岩中得出为72和73 ppmTe。

关于硒碲在地壳中的平均含量，根据近年的研究资料，硒的克拉克值多数研究者定为0.05—0.09 ppm 之间，而碲的克拉克值一般认为仅0.01ppm 或更低。

二、内生作用中硒碲的地球化学

硒碲二元素在内生作用中的地球化学行为，在颇大程度上是和硫的行为相当。

有关硒碲在岩浆岩中的定量测定资料是很少的，现知各类岩浆岩中硒碲的含量均甚低微（表 8-51）。

表 8-51　不同岩浆岩类型中硒碲的平均含量（ppm）

（据维诺格拉多夫，1962）

元素	超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩
Se	0.05	0.05	0.05	0.05
Te	0.001	0.001	0.001	0.001

涂里干和魏德波尔（1961）发表的结果与上表相同，对所有岩浆岩类型均给以0.05ppmSe 的含量。森杰耶娃（Синдеева，1964）分析了大量苏联不同类型岩石中的硒碲，得出的结果如下：

酸性的(侵入及喷出)	0.14 ppmSe
基性超基性的(侵入及喷出)	0.13 ppmSe
碱性的	0.10 ppmSe

硒在苏联不同岩浆岩中的平均含量得出为0.14 ppm，而碲的含量则经常低于检验的灵敏度界限（0.01ppm）。

在岩浆的主要结晶过程中，硒碲均未发生富集，它们在主要造岩矿物中的含量皆位于克拉克值范围或者更低。岩浆作用中硒碲含量的增高仅仅和基性超基性岩石中硫化物熔汁的分离作用相关。当岩浆硫化物与硅酸盐岩浆发生分离的过程中，硒碲与硫同时进入到硫化物熔离体中，硒碲是岩浆硫化物内典型的杂质元素，这里硒硫的含量(特别是碲)比其克拉克值要高出数十、数百，有时为数千倍，产生了硒碲的富集，也表现出了它们的亲硫

性，这种增高显然是受硫的萃取作用所制约。

硒在岩浆成因有关的矿床中，是类质同象进入硫化物的晶格，主要是黄铜矿和镍黄铁矿的晶格中——含量自 10—100 ppm，较少程度上于磁黄铁矿晶格——自 10—1ppm。硒的矿物对岩浆作用是不典型的，这里没有独立的硒化物存在。碲的情况与硒有些不同，它主要成独立矿物(如碲金矿、碲银矿等)，但一般比较少见，而且量也不多。许多碲的矿物以显微状分泌物存在于肖德贝里型的铜-镍矿床中，是获得硒和碲的最重要的来源之一。

岩浆氧化物(如磁铁矿、钛磁铁矿)矿床，也常有硒碲杂质，但这些氧化物本身是既不含硒也不含碲的，而主要是与硫化物有关。

对伟晶作用来说，硒碲是不典型的，只是在伟晶岩体形成的晚期阶段，与伟晶岩有关的有硫化物的形成，硒可以少量存在其中，同时碲能形成独立矿物的显微分泌物。

在火山及喷气活动的产物(有关热泉)中硒是典型的元素，在某种场合下甚至能有非常高的含量（如里巴利岛的火山硫中已知含硒达 18%，有时甚至到 90.5%，夏威夷岛的火山自然硫中硒达 2%）。火山成因自然硫中的硒含量的多少，决定于火山射气的温度以及远离分异体的距离，因为硒和硫的沸点（分别为 682.9℃ 及 444.6℃）差别较大，高温产物中含硒多，低温的则含硒很少或没有。离分异体远的热泉中则含硒更少。

在气成-热液作用中，硒碲发生一定程度的富集，已知二元素含量的增高见本类型的锡矿、钨矿及铁矿中，但在夕卡岩型和云英岩型的矿床中，硒全部存在于晚期热液的硫化物阶段，并类质同象进入硫化物晶格中，极端稀少地形成硒本身的独立矿物。而碲则经常形成独立矿物，最常见的是辉碲铋矿和针碲金矿。

岩浆期后热水溶液活动的阶段，是硒和碲最主要的作用阶段。硒和碲能够大量地呈分散形式(类质同象)或硒碲独立矿物的形式存在于这一阶段的产物中，显然所有热水溶液的硫化物矿床和部分的金矿床无例外地都含有这两个元素。主要是黄铁矿型及铜-黄铁矿型的矿床(已得到的研究结果表明，硒碲的含量一般为纯黄铁矿矿床比乌拉尔型的铜黄铁矿矿床低)，其次较少量的是于多金属的矿床中。

在黄铁矿型矿床中，硒通常占优势，Se/Te一般为3:1—2:1，而且其总的变化规律与硫基本相符，即随着硫的含量而大致相应地增减，这表明硒与硫密切相关(图8-31)。从单矿物的含量来看，含硒量最高的是黄铜矿和黄铁矿，最低的是闪锌矿。除其它条件外，温度是控制硒活动的主要因素之一。实验证明：在高温条件能扩大硫硒的类质同象的置换范围，中高温形成的硫化物矿物中较富含硒，相反在低温期形成的硫化物含硒少且分散，但这时(如硫少硒多)则有利于形成硒的独立矿物。硒的独立矿物的形成和堆积，不等于形成硒的矿床，它只是表明硒的浓度增大，因规模小，故意义不大。

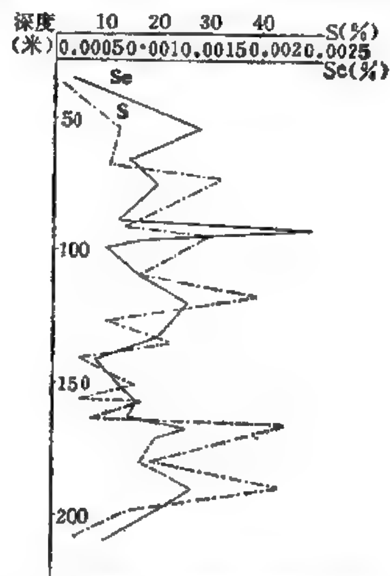


图 8-31 硒和硫在黄铁矿型矿床中的含量分布

硒的最高含量与次火山侵入体有关(如墨西哥及智利矿床类型的银的、金-银的、及硒的脉状建造的矿石中)。已知硒、碲的高含量还有于某些钴的硫砷化物、砷化物的以及锡

的矿床中，硒的矿物在某些热液铀矿床中也有发现。

碲在热液中的活动规律与硒有所差别，它只能少部分进入到硫化物中，更主要是以独立矿物析出，碲在热液中的活动规律主要受沉淀剂元素的控制，其析出的多少没有明显的专属性，而是紧密地跟着 Au、Ag、Hg、Bi 等这些沉淀剂元素。在热液作用中对于碲来说，最典型的是它的成矿作用与金的联系，它于大多数矿床中形成了许多金的碲化物，其中某些矿床具有相当的规模。

几乎所有已知的硒碲矿物都是和热液作用有关，正因为热液硫化物硒碲的含量为 $0.0n—0.00n\%$，之所以除岩浆矿床以外它是工业上提取硒碲的基本来源，金的碲化物矿床可作为获得碲的潜在来源。

三、表生作用中硒碲的地球化学

硫、硒、碲在内生作用中的地球化学行为极为相似，并经常共生；而在表生作用下由于氧化电位各不相同，乃表现出它们的地球化学途径的明显分离。

硫和硒氧化电位的资料如表 8-52。

表 8-52 硫和硒的氧化电位（伏特）

反应	1 N 酸性的		1 N 基性的	
	Se	S	Se	S
$H_2X \longrightarrow X^0 + 2H + 2e^-$	+0,40	−0.14	—	—
$X + 3H_2O \longrightarrow H_2XO_3 + 4H^+ + 4e^-$	−0.74	−0.45	—	—
$H_2XO_3 + H_2O \longrightarrow XO_4^{2-} + 4H^{2+} + 2e^-$	−1.15	−0.17	—	—
$X^{2-} \longrightarrow X^0 + 2e^-$	—	—	+0.92	—
$X^0 + 6OH \longrightarrow HO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	—	—	+0.37	+0.66
$XO_3^{2-} + 2OH \longrightarrow XO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	—	—	−0.05	+0.93

注：X = Se 或 S。

基于这些资料可以解释表生作用中硫和硒行为的差异。因在缺氧的介质环境中，硒同硫相共生，在氧化带中硫很易氧化（硒的氧化电位为 $E = -0.74$ 伏特，硫为 $E = -0.45$ 伏特），故能促使二者发生分离。在平常地表的氧化条件下对硫已足够氧化成 S^{4+} 的状态，硫化物中的硫氧化成亚硫酸盐及硫酸盐很容易，并且可被土壤中的水和水流长距离地搬运。硒化物很容易氧化成元素硒（自然硒）而混入氧化物中，再进一步氧化就成亚硒酸盐，但在自然界比较少见，氧化成硒酸盐就更加困难。在沙漠和半沙漠条件下，硒能氧化到硒酸盐形式，它的稳定性不小于硫酸盐，那时它也能搬运相当距离，少量能迁移带至海洋。

在表生作用带中硒及其化合物的稳定范围以及和内生作用中的对比如图 8-32。

因碲在表生带中与硫和硒比较似乎活动性是最小的，当矿石氧化时，从硫化物晶格被破坏解离出来的碲，通常不远离作用圈，碲很易氧化成 Te^{4+}，Te^{4+} 有一定的盐基性。在还原条件及酸性介质中可还原成自然碲（或 TeO_2）沉淀下来，故碲在硫化矿床氧化带中的含量与原生矿石带相比，几乎没有发生变化；由于碲化物的被淋滤，在少硫化物的矿床上部则稍微贫碲。通常由于碲化物在氧化带相当稳定，因此它们常见于砂矿床中，且距原生矿床露头很近，可作为找寻金矿床的地球化学标志。

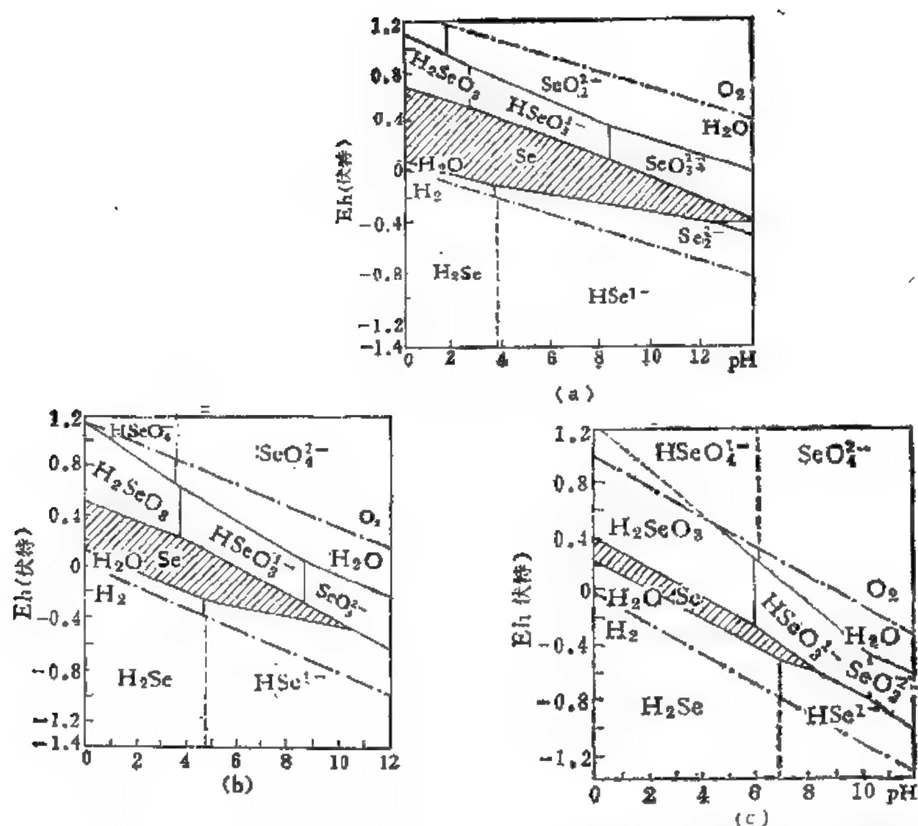


图 8-32 在 H_2O-Se 系统中 $\Sigma Se = 10^{-6}$ 时的热动力平衡(据迪阿丘科娃等，1968)

(a)——25℃，$P=1$ 大气压；(b)——150℃，$P=5$ 大气压；(c)——300℃，$P=85$ 大气压

碲的各种化合物对于 Eh 和 pH 的稳定范围如图 8-33 所示。

天然水中硒碲的含量都极低微，关于河水中硒的含量，据克哈卡尔(Khakar，1968)等报道了某些河流的资料，其含量变化为 0.114—0.325 ppb Se，海水中硒的含量一般认为约 0.00 nppb，斯丘茨(Schutz)和涂里干(1965)发现为 0.09 ppbSe。洋水和新鲜水中碲的含量暂且知道尚少，据森杰耶娃(1964)对西伯利亚的矿山水研究为 0.4 ppm Te，留特文(1966)研究鄂比河水为 0.05 ppmTe(多数在 0.01 ppmTe 以下)。

总的说来，由于硒碲只有极少部分被带到海中，而且到达海水的硒碲也很快沉淀下来，因此海水中的硒碲极少，相对而言，海底沉积物中往往富含硒。沉积岩中硒的平均含量，根据涂里干和魏德波尔(1961)的资料，页岩中平均为 0.6 ppm，砂岩中和石灰岩中为 0.05—0.08 ppm，在蒸发岩中几乎完全无硒的痕迹。须特别指出的是：页岩中以黑色碳质页岩含硒较富(如德国产的黑色页岩据留特文资料达 5 ppm Se)，同时尤为特征的是在沉积形成物中 Se 常与 U、V，有时还与 Ag 和 Mo 相共生，在这些共生矿物中，硒有时具有工业意义。

沉积物和沉积岩中碲的含量甚为贫乏，已知在硬砂岩和页岩中其含量均低于 0.1—1 ppmTe。留特文等报道(1963)，在太平洋和印度洋的 12 个锰结核中含 Te5—125ppm(平均为 48 ppm)，某些黄铁矿结核的样品中，森杰耶娃(1964)报道含 2ppmTe。在沉积的铁矿、锰矿、磷酸盐矿石中则均未检测出碲的存在。

由海洋硫酸盐还原作用而形成的硫，通常是很贫硒的，或者完全不含硒。

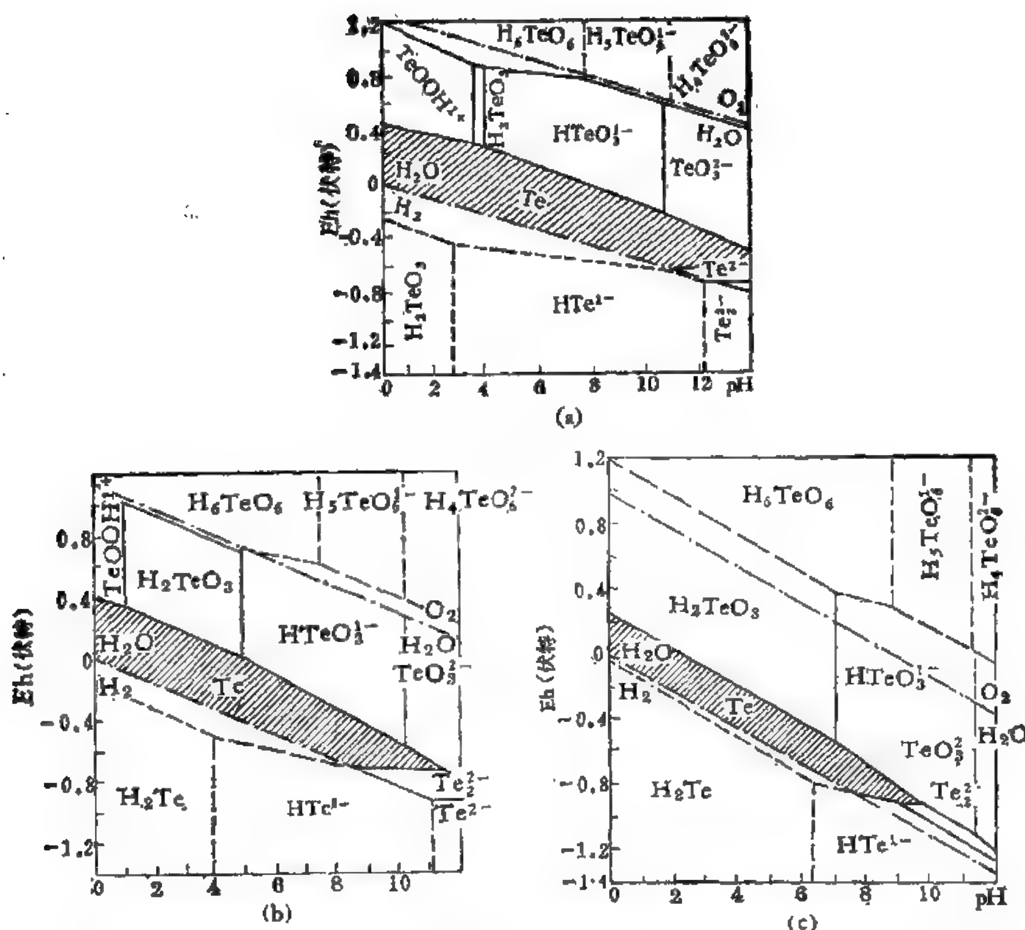


图 8-33 碲的各种化合物在 $\Sigma Te = 10^{-7}$ 时的稳定范围(据迪阿丘科娃等，1968)
(a)——25℃，$P=1$ 大气压；(b)——150℃，大气压；(c)——300℃，$P=85$ 大气压

由于有机质岩作为还原剂易于将硒自循环水中析出，因此煤中可以遇到显著量的硒，与已知在许多煤中的 Ge 和 As 的含量相近似，戈尔德施密特还发现煤中黄铁矿的内部含将近 10 ppm 的硒。

已知有为硒所污染的含量高达数十 ppm 的土壤，这种土壤分布的地区以具有自己独特的植物为特点，在美国于其上生长着无数种类的豆类植物，为富硒土壤的指示植物，这些植物自土壤中吸取硒，其含量可达 $n\cdot10^{-2}\%$。某些植物仅仅生长在含硒的土壤中，愈是老的植物则其中含硒愈多，而且在植物中硒替代蛋白质中的硫。含硒的蛋白是有毒的，吃了这些植物的动物就要发生地方病(角蹄软化及脱毛)或者死亡。

碲的化合物极易为有机物质所还原成元素碲，但这种形式在土壤中未找到过。土壤中的碲大概只有硒的数十分之一，过量的碲对植物生理影响如何尚了解不够，我们认为：碲对植物的中毒作用，很可能与硒相似。

四、变质作用中硒和碲的地球化学

有关变质作用中硒的地球化学仅有很少部分资料可以利用，对于碲来说，则更是如

此。如前所述，在内生作用条件下硒是一个亲硫元素，它在硅酸盐矿物中只有非常有限的结合，现知在变质的黄铁矿矿床和未变质的黄铁矿及黄铁矿-黄铜矿矿床一样是很常见的，表明变质作用没有影响硒的分布或对硒进行活化迁移。戈尔德施密特早就报道了关于挪威的四个黄铁矿-黄铜矿矿床中硒的资料，所分离出来的黄铁矿中分别含硒为30—36 ppm，4 ppm，5 ppm 和 29 ppm。格里普等（Grip et al, 1970)得出了关于保里登矿床中硒含量的资料（表 8-53)。

表 8-53　瑞典保里登矿床单矿物中硒的平均含量

（据格里普等，1970）

矿　物　名　称	硒的含量（ppm)
黄铁矿	4—30
黄铜矿	70—1400
闪锌矿	30—90
毒砂	40—1600
磁黄铁矿	2—7

留特文曾分析过金兹格塔尔地区的角闪岩、正片麻岩和副片麻岩中的硒含量，表明均少于 1 ppm，但是从某些角闪岩中分出的黄铁矿则升高至 6 ppmSe，自变闪长岩中分出的黄铁矿仅为 2 ppmSe 的含量。

第九节　铼

铼是周期系中第六周期第七族的元素，它位于锰的下方，门捷列夫曾预言过第七族里有两个稀有元素的存在，他当时把它们称做类锰和次类锰，这就是目前称为锝和铼的两个元素。原子序数为 43 的锝是一个不稳定的元素，仅用人工方法制得；铼由于它的稀少性，也直到本世纪二十年代才正式发现。

一、铼的地球化学特征

在自然条件下，已知有两个稳定的铼的同位素：Re^{185} 和 Re^{187}，它们的相对丰度分别是 37.07% 和 62.93%。同位素 Re^{187} 是一个放射性元素，它发生 β-衰变，半衰期为 4×10^{12} 年，它的裂变产物为 Os^{187}。铼的天然放射性可以作为测定同位素年龄的新方法。此外，用人工方法已获得 8 个半衰期为 9.8 分（Re^{189}）到 155 天（Re^{183}）的同位素。

铼的原子中，电子被排布在六个能阶中，其电子构型为 $5d^5 6s^2$，价电子脱离以后，铼的原子具有由五个电子能阶组成的铪类型的电子壳层。

与它的周期系第七族的属性相对应，铼以其多种形式的价态——自 1—7 + 为其最大特点，对铼来说，最稳定的是 4+ 和 7+ 两个价态，在自然界中也是以此二价态存在。铼的某些氧化-还原电位的数据可综合列于下图（图 8-34)。从地球化学角度来看，铼的 IV 和 VII 氧化态是最重要的。

铼的地球化学参数如下表（表 8-54)。

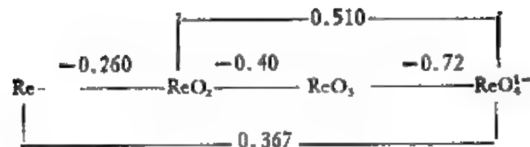


图 8-34 铼的某些氧化-还原数据（Boyd et al, 1953）

表 8-54 铼的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Re	75	186.21	8.85	20.53	3180	5627	$5d^5 6s^2$	1.8(+5) 2.2(+7)	$7\cdot10^{-4}$*
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位（伏特）			离子电位	EK 值
(1+), (2+), (3+), (4+), (5+), 6+, 7+	1.371	1.28	0.72(+4) 0.56(+7)	7.87	$ReO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Re$, 0.367			12.5(+7) 5.56(+4)	8.90(+4) 28.10(+7)

* 维诺格拉多夫，1962。

在化学上，铼虽很近似于锰，但是其化学活泼性要较锰为低；与锰尤为不同的是铼在地球化学上特别接近于钼，铼同钼有紧密的地球化学共存关系，由于 Re^{4+}(0.72 Å)和 Mo^{4+}(0.70 Å) 的离子半径以及它们的电负性等都是十分相似的，因此二元素在自然界密切共生。

在地壳和岩石中铼主要地处于分散状态。到不久前铼的独立矿物完全是未知的，六十年代初，在哲兹甘兹甘含铜砂岩的矿床中曾发现了铜和铼的综合硫化物，这个新矿物含 Re 为 40—50%，Cu 为 15—20%，其分子式假定为 $CuReS_4$。后经进一步研究认为：该铼矿物是 ReS_2 和 MoS_2 的固体溶液。在相同的时间里，凯普坦特等研究了扎依尔克普什的综合矿石，也确定了有特别的铼矿物存在，分布于铜蓝和辉钼矿相接邻处(图 8-35)，电子探针超微分析得出含百分之几十的铼。

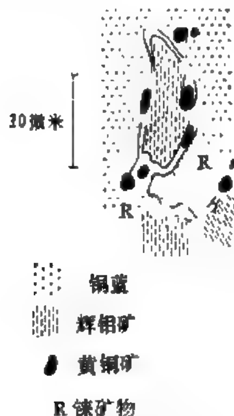


图 8-35 克普什综合矿石中铼矿物的分布

自然界中铼的基本部分仍是以微量存在于种种硫化矿物及硅酸盐类矿物中。目前已经确定的 55 个铼的载体矿物中，它的含量变化的范围很广，最高含量仅见于 14 个矿物内，它于其中的含量较地壳克拉克值富千倍、万倍和十万倍。在钼的矿物——辉钼矿、钼钨钙矿和钼铅矿中，铼的含量特别高，其中最高含量已确定是在辉钼矿中。目前已有关于铼在世界很多矿床的辉钼矿中的资料，不同地区铼在该矿物中的含量变化很大，自微量到 1.88%，与辉钼矿不同，钼铅矿及钼钨钙矿则含量相当低，前者在不同矿区为 0.25×10^{-4}—11×10^{-4}% Re，而后者为 5×10^{-4}—17×10^{-3}%。

在内生地质作用中，当自由氧不足时，铼和钼一样，主要处于 4 价形式，Mo^{4+} 和 Re^{4+} 晶体化学性质的近似性制约着铼进入辉钼矿的晶格中。已有研究表明，铼的二硫化物具

有和辉钼矿同样的结晶构造，二者存在着无限制的类质同象的可能性（表 8-55）。

表 8-55　铼和钼的二硫化物的构造类型和晶胞大小

（杰里尼克，1963）

相	构造类型	对称	a_0(Å = M-6M)	C_0(Å)
2S-MoS_2	2S-MoS_2	六方体	3.1604	12.295
3S-MoS_2	3S-NbS_2	斜方体	3.161	18.36
2S-ReS_2	2S-MoS_2?	六方体	3.14	12.20
3S-ReS_2	3S-NbS_2	斜方体	3.18	18.2

铼的含量在铂及铂族元素矿石中的增加，乃是由于这些金属的晶体化学性质的相似性所制约的。如金属铼的原子半径在 12 次配位中为 1.37 Å，而 pt、Os、Ir 在这些配位中分别为 1.38、1.34 及 1.35 Å(格伦，1959)。铼还少量存在于钨矿物中，弗莱契尔预言，铼很可能含于很稀少的 WS_2 矿物中，因 W^{4+} 和 Re^{4+} 的结晶化学性质也很相似。铼还存在于花岗伟晶岩的硅铍钇矿、铪锆石、钪钇石、铜铁矿等矿物中，在这些矿物中很可能还是呈细分散状的硫化物形式。

铼是属于非常稀少的元素之一。其宇宙丰度根据不同作者的估算列于下表（表 8-56)。

表 8-56　铼的宇宙丰度 ($Si = 10^6$)

布　朗 (1949)	修斯和尤瑞 (1956)	卡梅伦 (1959)	阿勒尔 (1961)
0.41	0.155	0.054	0.25

铼在陨石中的产状首先为诺达克等（1931）所报道，他们估算出下列丰度：铁相中为 0.008 ppm Re，（16 个样平均），硫化物相中为 0.001 ppm（7 个样平均），硅酸盐相中为 0.0008 ppm（组合样）。许多新的结果是：近年来用中子活化分析的方法测得，铁陨石中铼的平均含量为 0.58 ppm，球粒陨石中平均为 0.055 ppm。从陨石中的含量资料表明，铼是一个很显然的亲铁元素，戈尔德施密特把铼归入亲铁元素组中，在原子容积曲线上，它位于第五凹陷下降曲线的底部。

铼在地壳中的含量很低微，其克拉克值仅能作为近似值。据维诺格拉多夫的资料，铼的克拉克值为 $n \cdot 10^{-7}\%$，它在地壳中的分布量是金的 1/5，是钼的 1/1000。C. M. 巴西托娃在研究了某些喷出岩和侵入岩的基础上，给出了稍高的克拉克值——5—6 × $10^{-7}\%$。根据摩瑞斯等人的资料，铼在岩石中的含量为 6.7—7.1 × $10^{-8}\%$。

二、内生作用中铼的地球化学

铼在岩浆作用中的地球化学行为，目前报道不多。根据对岩石中铼的含量的研究资料，可以作出它在基性岩和超基性岩中有某些富集的结论。但是摩瑞斯和梵费尔德(1961)用中子活化分析得出铼在岩石中的含量表明，它在花岗岩和辉绿岩的标准中是相近似的(表8-57)。

表 8-57 花岗岩 G-I 及辉绿岩 W-I 标准中铼的含量

岩 石	Re(ppb)	文 献 来 源
花岗岩标准 G-I	(0.52—0.84)0.67	摩瑞斯和梵费尔德，1961
	(0.33—0.80)0.56	莫干，1965
辉绿岩标准 W-I	(0.56—0.84)0.71	同上
	(0.40—0.45)0.42	

根据苏格兰阿伯顿什尔的辉长岩类及尼日利亚花岗岩类岩石中铼的含量资料表明：变化于 0.18—1.14 ppb 之间，同时铼的增高含量见于钠长石-钠闪石花岗岩和流纹岩中，也见于酸性岩内（表 8-58）。总的来说，火成岩中含铼均不高。

表 8-58 某些火成岩中铼的含量

岩 石 名 称	产 地	Re(ppb)
正长辉长岩	苏格陵阿伯顿什尔	0.36
正长岩	同上	0.18
橄长岩	同上 同上	0.31
混染闪长岩		0.16
钠长石钠闪石花岗岩	尼日利亚可如伊	1.12
黑云母花岗岩	同上	0.22
石英辉石铁橄石斑岩	同上	0.29
流纹岩	同上	1.14
钠闪石钠辉石花岗岩		0.25
碱性流纹岩		0.33

可以指出的是，铼在铂、铜和镍的岩浆矿床中有发生某些堆积的倾向，根据诺达克的资料，铼在铂矿石及铂矿物中的含量变化为 2×10^{-6}—1×10^{-4}%。在铜-镍岩浆矿床中，诺利里斯克的磁黄铁矿中发现有铼的痕迹(分析灵敏度为 1×10^{-5}%)。

铼在伟晶岩体中分布的报道也很少，已知铼仅以某些量存在于花岗伟晶岩的铌酸盐、钽酸盐、钪钇石、锆石和部分硅铍钇矿中，这些矿物对伟晶作用的晚期阶段是很特征的。铼在这些矿物中的含量变化为 1×10^{-6}—1×10^{-4}%，特别高的含量是在伟晶岩内之辉钼矿中，变化自 0.0004—0.08%，平均为 0.003%。在碱性伟晶岩的辉钼矿内也有几个 ppm 的 Re。

在气成-热液作用及热液作用中，铼和其它亲铜元素一起呈易挥发的卤化物和硫化物形式进行堆积。由于铼和钼的地球化学性质的极大相似性，因此铼在气成-热液作用和热液作用的全部过程中是钼的经常伴随者，同时形成重要的富集仅仅于各种成因类型的辉钼矿矿床内。

在过去的较长一段时期，一些研究者曾得出了关于铼在气成成因的高温辉钼矿中富含铼的结论，认为铼的最大富集是于气成矿床的辉钼矿中，而在热液成因的辉钼矿内铼的含量则减低。但是，近些年研究所积累的大量资料，都表明辉钼矿中铼的含量是随着矿床形成温度的降低而增长，铼的最大含量是含于某些热液矿床的辉钼矿中。

根据苏联矿物原料研究所（ВИМС）所获得的一系列钼矿床中，铼在不同矿石建造的辉钼矿内的平均含量，其数据列于表 8-59。

表 8-59　不同钼矿石建造的辉钼矿内铼的平均含量

矿　石　建　造	Re(%)
石英-辉钼矿-钨锰铁矿-云英岩的	0.0010
夕卡岩中辉钼矿-钙钨矿的	0.0012
石英-辉钼矿的	0.0026
石英-辉钼矿-绢云母的	0.0163
石英-辉钼矿-黄铜矿的	0.0540

从表 8-59 可以看出，最富铼的辉钼矿是存在于中温热液的含钼次生石英岩建造的铜-钼和钼类型的矿床中，这个结论有很大的实用意义，因为热液成因的这两个建造的钼矿石具有最大的储量。

我国杨家仗子夕卡岩型辉钼矿床中铼的含量变化研究*，发现铼在夕卡岩成矿期中的葡萄石-辉钼矿组合的辉钼矿里含量最高，而在低温成矿期的石英-辉钼矿组合的辉钼矿里铼的含量明显降低。在整个杨家仗子钼矿田中，几乎所有夕卡岩型辉钼矿都比热液型辉钼矿含铼高。这表明除了温度因素外，铼的分布还受其它一系列物理化学因素所制约。

目前多数研究者结合人工合成资料均认为，对于铼在热液矿床辉钼矿中富集的最有利条件是：矿床形成的不大深度和辉钼矿结晶作用相对不高的温度。而且还认为铜在溶液中的存在起着不小的作用，但是辉钼矿中铼的高含量与矿床含铜性联系的原因暂且尚不清楚。

很多研究者都指出了辉钼矿中铼和硒的含量之间存在着值得注意的相关关系(图8-36)，他们还在含铼高的钼矿中同时发现高含量的硒。表 8-59 中的前三个建造的辉钼矿中硒的含量为 0.013%，而后二个建造的辉钼矿中则含硒达 0.024%。

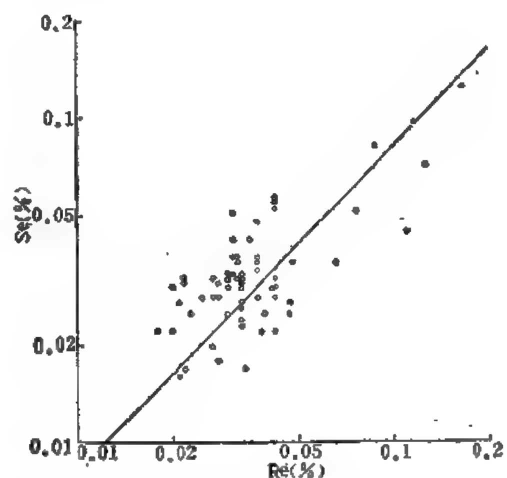


图 8-36　不同辉钼矿样品中铼和硒含量之间的相关关系（据法意马兹扬，1961）

除辉钼矿外，铼在钼矿床中还较小程度地存在于黄铁矿及黄铜矿中（可达 20 ppm)，其它硫化物矿物中铼的含量通常小于 $1\times10^{-5}\%$。

应强调指出的是：在不同成因类型矿床的辉钼矿中铼的含量不仅同矿石建造、矿物共生组合、成矿介质的物理化学环境有关，而且也显示了区域地球化学的特征，决定于这个地区特定的地质发展历史。

三、表生作用中铼的地球化学

固定在辉钼矿中的铼，在辉钼矿分解的早期，铼和钼没有明显的分离，但经进一步作

* 据张湾石（1980）的资料。

用，铼乃氧化到稳定的 7 价状态，处于铬阴离子 Re_2O_7 形式，或者更可能是呈铼酸形式，因为 Re_2O_7 的吸水性很强，在空气中一面吸收潮气，一面分解。由于绝大多数的铼酸盐都是极易被溶解，在自然界中几乎不发生沉淀，因此分布在潮湿气候条件下的矿床氧化带，发生铼的完全带出和分散，铼的基本部分被带入水溶液中，只有很少一部分被吸附在土壤中。

正因为如此，在内生条件下紧密共生的铼和钼二元素，在表生条件下则有着不同的地球化学性状。对于钼来说，形成 $[MO_4]^{4-}$ 的能力远不如铼强。Д. E. 莫拉契夫斯基等实验得出水溶液从辉钼矿中带出的铼较钼高 2—6 倍，同时钼同 2 价的碱土金属能形成不溶的盐类，所以在氧化带中钼可从溶液中沉淀出来，形成很多次生矿物，而铼却大量地淋滤掉，这就造成了氧化带上部辉钼矿中铼的含量大大降低，特别在表生的钼矿物中（如钼华和蓝钼矿中几乎不含铼)。

苏联卡查兰铜钼矿床的钼钨钙矿中铼的含量经测定为 5ppm，而在辉钼矿中铼的含量为 280ppm，即大 56 倍之多。在该矿床的高岭土和铁赭石中含钼达百分之几，铼却只有一些痕量。但在中亚干燥地区的卡里马克尔斑岩铜矿床中，铼的含量明显较前者为高，它在钼钨钙矿中平均为 150 ppm，在铁赭石中为 3—4 ppm，这表明在热而干燥的气候条件下，氧化带中可能保留某些铼，但这里也仍明显地发生部分分散。由于 Re_2O_7 氧化物有强的挥发性，因此当 30℃ 时该氧化物即熔化并很快挥发。

近年来，经常出现关于铼不仅在内生钼矿床中集中，而且也于其它类型矿床（主要是在沉积成因的矿床)中有相当富集的报道。沉积矿床提供了铼的重要来源，并且元素的产状在这些矿床中是不相同的。

在沉积成矿作用中铼的行为比较复杂，它的迁移和富集与其中的有机物质有关。铼在沉积作用中可以呈独立的硫化物出现，也可能呈氧化物的形式以及吸附状态、类质同象状态存在。当钼的含量低时，铼可呈 7 价氧化物沉淀；在钼和硫高的情况下，它常常被辉钼矿或胶硫钼矿所捕获。某些地区的含铜砂岩以及含沥青质的含铜页岩和煤矿床等有较高铼的含量。富含铼的沉积矿床的特点是矿石的物质成分都比较复杂，有时铼与钼和铀三者紧密共生。

关于沉积矿床的矿石中铼的含量资料，择列于表 8-60。

表 8-60　沉积矿床矿石中的铼

（戈日克诺娃等，1962)

矿床类型	产　地	铼含量(ppm)	矿石组成特点
含铜砂岩	哲兹甘兹甘	0.5—85	
	哈萨克斯坦	5—100	铜和铼
	考尔-卡兹甘	0.8—35	铜
含煤矿床	苏联中亚	0.095—0.327	含高含量的钼和其它稀有元素的褐煤
沥青质含铜页岩	东德曼斯费尔德	23 · 235	铜、铅、锌、钒、镍、钼、铼和其它稀有元素
	西德库尔费什弗	0.75—1.1	
砂岩中铀-铜矿床	美国北亚利桑那州太阳谷	50—700	美国最富铀-钒的地区，铼和其它稀有金属供应地

在有机循环中铼的性状研究尚少，穆尔斯和哈密尔顿曾发现在富含铀和钼的土壤中生长的植物，其灰分中含铼高达 300ppm。对植物灰分的研究还表明，铼在植物的叶和茎中

都比根部有较高的含量，且钼和铀同铼在植物中有较一致的变化关系。在海洋生物有机体的干物质中有 ppb 级的铼含量。

四、变质作用中铼的地球化学

当变质作用时铼的地球化学行为研究很差。已有的少量研究资料表明，在变质作用过程中，铼的含量主要决定于原岩或原矿床的原始含量以及变质作用的深浅程度。由于铼的迁移能力强，因此在变质程度深，形成时代老的矿床中常比形成时代新，变质程度轻的矿床中含铼为低。

第九章　矿化剂及卤素元素

第一节　硼

硼发现于1808年，它位于元素周期表第二周期第三族中。

一、硼的地球化学特征

硼的主要地球化学参数如表9-1所示：

表9-1　硼的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子密度（克/厘米³）	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
B	5	10.81	4.6	2.34	2300	2550	$2s^2 2p^1$	2.0	10
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势（电子伏特）	还原电位　（伏特）			离子电位	EK 值
3+	0.98	0.795	0.23(+3) 0.35(+1)	8.296	$H_3BO_3 + 2H^{1+} \longrightarrow B$, −0.87			13.04(+3)	6.00(+3)

硼虽然位于第三族，但它的性质却大部分与第四族的硅相似。硼是亲石和亲生物元素。在自然界硼离子为B^{3+}，变形能力弱主极化能力强，能形成稳定的三次配位的$(BO_3)^{3-}$及四次配位的$(BO_4)^{5-}$络阴离子。此外硼还可以与氟化合成$(BF)^{1-}$或与羟基化合的$[B(OH)_4]^{1-}$、$B(OH)_3$等络合物，形成一系列矿物。由于硼的离子半径很小，因此$(BO_3)^{3-}$较$(PO_4)^{3-}$、$(AsO_4)^{3-}$及$(VO_4)^{3-}$为小，它要形成坚固的晶格时，最合适的阳离子应是离子半径较小的3价金属阳离子，首先是与铝组成硼铝石$Al(BO_4)$，其次是与Fe^{3+}、Mn^{3+}；但$(BO_4)^{3-}$也常与离子半径小的2价金属离子（Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}）结合成基性盐。由于硼酸盐与硅酸盐很相似，因此硼酸盐矿物中可能包含有硅酸盐、磷酸盐、砷酸盐或碳酸盐。硼与氧结合主要呈共价键而不形成离子键；由络阴离子$(BO_3)^{3-}$组成的硼酸H_3BO_3属于弱酸，硼酸盐的特点是易于水解，并产生$B(OH)_3$的沉淀。正硼酸盐不溶于水，也难溶于酸，但溶于热水中，溶液冷却时就结晶出来（如煮沸硼酸溶液则一部分硼酸与水蒸气同时挥发出来，这就可以解释火山喷出时含硼酸的水蒸气）。硼酸加热失水后成为偏硼酸HBO_2，然后形成四硼酸$H_2B_4O_7$，最后是硼酐B_2O_3。故多硼酸是硼酸失水而成，多硼酸盐易溶于水，并与阳离子Mg、Ca、Na组成多硼酸盐，几乎全是含水盐，易溶于水或酸中。

硼在自然界多成络阴离子$(BO_3)^{3-}$、$(B_2O_4)^{2-}$及$(BO_4)^{5-}$形式存在造岩矿物中，并可形成独立的硼矿物。在自然界硼矿物有120多种，大部分属硼酸盐矿物，占93%，少量氧化物占4%，氢氧化物占2%。在硼矿物中B_2O_3含量达5—50%。此外，在矿物中硼可以成类质同象方式置换，如$(BO_3)^{3-}$三次配位络阴离子，在三角形中间经常有水分存在，由于

硼酸与硅酸的结晶化学性质相近，因此在硅酸盐矿物中可以产生 $(BO_4)^{5-}$与$(SiO_4)^{4-}$ 的置换。在硅酸盐矿物中常含有少量硼，为 0.0n—n・00ppm。一般以层状硅酸盐（特别是云母、蛇纹石、蒙脱石）比其它硅酸盐含硼高（图 9-1），如伟晶岩的白云母及锂云母中的硼含量达 1000 ppm。雷伊诺布德斯研究伟晶岩的白云母时，发现硼可能代替四面体位置中的硅和铝，这一假设已为洛德（1962）的实验所证实。此外莫哈姆（1964）假定在云母、角闪石八面体位置中，硼可以替代硅。在伟晶岩中一些含铍或稀土的矿物可以含 $n\times10^3$ppm 的硼，从结晶化学观点出发，硼可替代磷和铍。

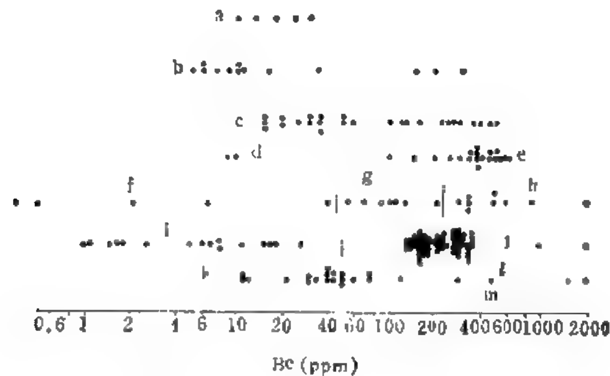


图 9-1 层状硅酸盐中硼的分配

a——高岭石；b——蒙脱石；c——蛇纹石；d——铁锂云母；
e——锂云母；f——叶腊石；g——钠云母；h——海绿石；
i——黑云母；j——伊利石；k——白云母；l——白云母-绢云母；m——水云母

自然界中已知两个稳定同位素 B^{10}、B^{11}，其相对丰度为 B^{10}——18.98%、B^{11}——81.02%，占优势的同位素是 4q + 3 型。从上述百分数求得 B^{11}/B^{10} = 4.269。B^{10} 同位素带有缓慢的核反应，可产生 He 和 Li。太阳或星球系统中通过高能质子与 O^{16} 作用可产生 B^{10} 同位素。地幔中 B^{11}/B^{10} 比值比地壳中低。在硼酸蒸气中发现含有较高的 B^{11}(B^{11}/B^{10} = 4.41)。硼酸沉积物及金伯利岩中 B^{11} 也较高，B^{11} 的增加常与分馏作用有关。自然界硼同位素分馏发生可高于 2.5‰。热液矿物形成时可能有一部分原始热液产生同位素分馏。而围岩蚀变也可使同位素产生转移，因此硼同位素可应用于地球化学勘探。在大陆岩石及矿物样品中 B^{11}/B^{10} 变化在 4.2—3.92，铁陨石为 3.8，球粒陨石和无球粒陨石为 3.96—3.89。

硼在宇宙中的丰度为 0.24 ($Si = 10^6$)。据不同陨石中硼的含量统计，在球粒陨石中含量变化在 0.025—7.2 ppm 之间，平均为 1.87 ppm；其中碳质球粒陨石的含量较高，达 5.7—7.2 ppm，古铜辉石、紫苏辉石球粒陨石含量变化在 0.6—0.8 ppm，在铁陨石中含量较低在 0.025—0.45 ppm 之间。因此硼在不同类型陨石中含量的变化可反映出硼是亲石元素。在玻璃陨石中硼的含量较高，变化在 6—53 ppm 之间，平均为 23 ppm，比月岩样品高。

尤哥斯特(1971)对阿波罗月岩分析的结果，硼含量变化在 2.6—20.9ppm之间，所有样品的平均值为 3.7 ppm，这与地球大陆玄武岩中硼的丰度非常接近。

二、内生作用中硼的地球化学

硼在地壳中多呈分散状态存在，并多成挥发性化合物，挥发能力决定了它的地球化学性状。由于硼的离子半径小，属于 4 q + 3 型，因此常在岩浆作用晚期集中。

硼在不同类型岩石中的含量，从超基性岩、基性岩到中性岩和酸性岩有升高的规律（表 9-2）。超基性岩中硼的推测：平均值为 5 ppm，纯橄榄岩含量较低，变化在 1—10 ppm，与球粒陨石相近似。若发生蛇纹石化则含量较高，达 40—130 ppm，比原岩高数十至 100 倍，硼在蛇纹石中可能以硼酸的形式和沸石水一起存在。在金伯利岩中，硼的含量格外地高，达 120 ppm，可能与地幔去气作用相关。辉长岩，玄武岩中的含量变化较大，但含量较低，玄武岩中平均含量达5ppm，与碳质球粒陨石含量相近似。碱性岩中硼的含量变化较大，在 9—3000，据 10 个地区不同类型碱性岩平均，为 19.5 ppm，比超基性岩高。正长岩中含量达 9—60 ppm，略高于霞石正长岩（5—8.5ppm）。

表 9-2 主要类型岩浆岩中硼的平均含量（ppm）

元素	超基性岩		基性岩(玄武岩)		中 性 岩		酸性岩		
	涂和魏	(维)	涂和魏	(维)	正长岩涂和魏	闪长岩(维)	富钙(涂和魏)	贫钙(涂和魏)	花岗岩(维)
硼	3	1	5	5	9	15	9	10	15

中性岩中的硼进一步富集，平均含量为 23ppm，高于碱性岩，中性岩中硼的含量分布比较均匀，平均变化在 14—40 ppm。安山岩中为 20—40 ppm，比闪长岩（14—20ppm）和花岗闪长岩（15ppm）中高。在闪长岩中硼主要呈分散状态存在，在长石中含量达 20—23 ppm，较其它造岩矿物[石英、黑云母、角闪石（*n*—13ppm）] 为高，在部分喷出岩中硼的含量较高（如安山凝灰岩中为 340—2100 ppm）。

在苏联卡拉晓连林哥夫火山岩中，安山岩中硼的含量为 18ppm，变化与 $K_2O + Na_2O$ 有同步升降的关系，并在晚阶段硼的含量（20ppm）较早阶段（5ppm）高。此外，在安山-玄武岩中，蚀变作用使硼的含量升高。

花岗岩中硼的含量明显地比上述各类岩石高，变化在一个较大的范围（0.3—300 ppm）。据不同作者对不同类型花岗岩中硼的含量统计，大多数变化在 5.6—31.6 ppm（图 9-2）。电气石花岗岩中硼的含量较高，变化在 430—2000 ppm，平均含量达 900 ppm，为酸性岩中平均含量的 60 倍，这与岩浆的原始含量有密切关系。硼在岩浆分异作用过程的晚期、晚阶段富集，如果原来岩浆含量不高，则大部分分散在造岩矿物中，尤以进入到斜长石、钾长石较多（分别占矿物中硼含量的 63% 及 35%），少量分散在黑云母、石英中。

酸性喷出岩中硼的含量比花岗岩中高，平均含量为 36 ppm，变化在 1—1500 ppm。火山岩中的硼主要贮存在火山玻璃中，达 420 ppm，其它长石、辉石、黑云母中达 10—46 ppm。在凝灰岩中硼的含量达 10—95 ppm。火山岩中的硼可以成氢氧化物，挥发分或硼的卤化物，如 BF_3（沸点 101℃），BCl_3（沸点＋12.5℃），B_4H_{10}（沸点＋17.6℃），B_2H_6（沸点－92.5℃）或 B_2O_3（熔点 294℃）进行迁移。在火山喷气口中，硼的含量达 0—730 毫克（H_3BO_3）/升（水），日本较低为 0—36 ppm，意大利硼酸浓度达 0.47%，此外还可形成

硼矿物(如硼砂)。

当岩浆中有较高含量的硼时，一方面可以大量进入造岩矿物中，另一方面可以随着岩浆晚期挥发分的富集而在残余熔体——溶液伟晶岩阶段集中。在伟晶岩结晶过程中(如早期铁、钙、镁较多时)，可以在早期块状微斜长石伟晶岩中形成电气石，其含量可达30%，如果没有足够的上述阳离子，则硼倾向于在伟晶岩晚阶段集中，并形成锂电气石、硼铯铷矿等矿物。因此，硼是属于晚期结晶作用的元素，伟晶岩中硼的含量可达200—2000 ppm，为花岗岩中含量的10倍。

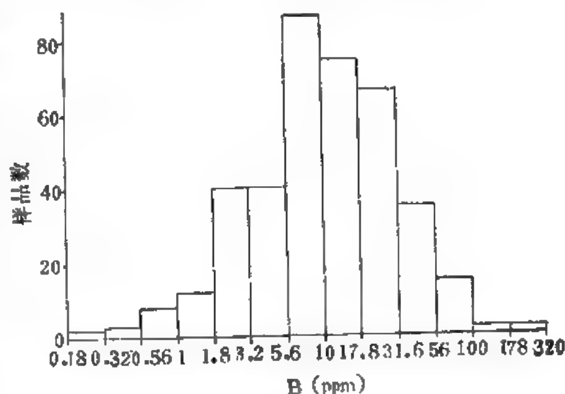


图 9-2 花岗岩中硼的分配频率
(据库雷达等共417个样品)

硼在高温状态发生分离，一部分可以从伟晶岩中析出，另一部分可以与氯、硫及其它挥发分在气成-热液阶段集中。当富硼气成-热液对花岗岩发生交代作用时，则形成电气石化花岗岩，硼的含量达900 ppm，在云英岩化阶段，硼可达150—1300 ppm，电气石云英岩中可高达5% B_2O_3，并析出一些硼酸盐矿物。在云母黄玉云英岩中硼较低，为4—10 ppm，在锂云英岩中则较高，达150—200 ppm。在气成-热液作用阶段硼的迁移是在含氟的硷性溶液中实现的。当硷性含矿溶液与碳酸盐岩石相互作用时，溶液的硷性被中和，则硼被析出。因此硼从热液中析出必须降低溶液的硷性；从实验得知，因为热液作用过程中，硷性溶液与白云岩的相互作用要比石灰岩强烈，所以含硼硷性溶液与白云岩作用时就可产生硼的析出。含硼矿床常在含镁夕卡岩中形成，并析出一系列硼矿物(如镁硼酸盐、钙硼酸盐、硅硼钙石等)。

内生作用中硼是倾向于晚期富集的挥发分，并常以 $(BO_3)^{3-}$ 络阴离子的形式存在。从结晶化学观点出发，由于阴阳离子的结合必须电荷平衡，因此 Sc^{3+} 易与 $(BO_3)^{3-}$ 结合，而 Ca^{2+}、Na^{1+} 则较难。自然界很少存在钙钠正硼酸盐，即在热液条件下钙钠离子很难成为硼酸离子的沉淀剂。此外 $(BO_3)^{3-}$ 与铁化合在能量上是有利的，EK 值 $Fe^{3+}=6.15$，$Mg^{2+}=2.1$，因此当 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 同时存在时，首先是 Fe^{3+} 与 $(BO_3)^{3-}$ 化合成稳定的化合物，而 $(BO_3)^{3-}$ 与 Mg^{2+} 结合只能在 Fe^{3+} 离子没有或不足的条件下形成。所有含铁的及磁铁矿矿床中所见到的硼酸盐都是含铁的硼酸盐——硼镁铁矿。硼镁石和磁铁矿无论在任何时候都不会同时出现。在内生地球化学作用中，铁、镁、铝、铍、锰等可以作为硼的沉淀剂。当作用过程镁、铁同时都很缺乏，则硼因沉淀剂缺乏可以在晚期甚至在残余热液中形成含硼的矿床。

三、表生作用中硼的地球化学

在表生作用中硼是个不稳定的元素(如硼镁铁矿在氧化带中会强烈地变为氢氧化铁类矿物，最后硼会在氧化带中为循环水淋滤以致全部带走)。多硼酸盐易溶解于冷水中，使硼在水中作长时间的迁移。此外硼在表生作用中很易为粘土吸附固定。硼在表生作用

下不溶于酸，当风化作用中形成 $B(OH)_3$ 时易于稳定。由于在水溶液特别是含氯、羟基及氟等组分的溶液中，硼是个很活动的元素，它与离子化合力强的钠及其它强阳离子的多硼酸盐易在冷水中溶解，因此在水中能作长时间搬运。当盐湖干涸时可导致硼的富集。

岩石风化时含硼硅酸盐矿物比较稳定（如电气石、其它硼酸盐矿物可以溶解）。含硼的造岩矿物（如长石，云母）风化分解以后，硼可以与其它元素一起被带走，硼在风化壳中的迁移与母岩风化程度及风化壳的粘土矿物多少有密切关系（如风化壳剖面中粘土矿物多则硼含量高），因硼很易为胶质粘土矿物（如高岭土、伊利石等）吸附。不同带中硼的含量与粘土矿物成正比（如苏联流纹英安斑岩的风化壳不同带中，第一带粘土矿物占所有矿物总量的 32%，硼含量达 33 ppm，第二、三带占 85—90%，硼含量为 41—42 ppm。

岩石风化以后，部分硼可溶解到溶液中去，在水中成 $B(OH)_4^{1-}$ 离子，以及不分解的硼酸 $B(OH)_3^0$ 和 $NaB(OH)_4$（海水）存在；其化合平衡离解常数如下：

$$\frac{[Na][B(OH)_4]^{1-}}{[NaB(OH)_4]} = 1.36 \times 10^{-2}。$$

在海水的缓冲剂中，不溶解的硼酸是主要的，水溶液中硼成三次或四次配位，硷金属及阳离子浓度（Fe、Mg、Al）的增加，导致溶液中硼四次配位的增加，并使硼化合物聚合。在水中硼的浓集主要受水中伊利石矿物的吸附所控制。海水及河水中的碎屑物质及自生粘土物质是吸附硼的主要物质。吸附作用与溶液中硼的浓度、盐度、温度、时间、粘土物质的表面积相关。据统计每年河水释放到海水中的伊利石总量约 10^8 吨，这些矿物吸附约 1000 ppm 硼就达到 10^{-5} 吨。

河水中硼的含量较低，约为 0.01 ppm，每年从河流流入海洋中的硼在 3.5×10^6 吨。河水中硼的含量只有海水的 1/400，但 B:Cl 比值在河水中（0.0013）约四倍于海水（0.000228）。

湖水含量变化较大，由淡水湖到大陆盐湖、硼盐湖含量增加（3—3000ppm），盐湖中硼的含量比海水及河水高数十到数百倍。一般在碳酸钠湖中硼的含量高，而含氯化钙及镁的湖中则较低。火山地区的湖水中硼的含量高，内陆盐湖由于蒸发作用可以形成含硼的盐湖矿床。

地下水中硼的含量与盐度及母岩中硼的含量有密切关系，地下水中 B/Cl 比值达 0.00015—0.0499。在油田水中硼的含量较高，达 80 ppm。温泉水中硼的含量常与火山活动有密切关系，硼的含量常达 4—36 ppm，B/Cl 比值为 0.02—0.4，比海水（0.00023）高。

海水中硼的含量受河水补给，火山活动与粘土矿物吸附作用所控制，海水中硼的含量可达 4.5 ppm，B/Cl 比值为 0.00023。

大气中硼的含量为 0.17 毫克/升，含量是十分低的。沉积岩中硼的含量一般比岩浆岩中高，不同类型沉积岩中硼的含量各异。由于硼易被吸附，因此泥质沉积岩中（粘土页岩）含量最富，可达 100 ppm，页岩平均为 135ppm 比酸性岩高近四倍。许多研究表明，沉积岩中硼的含量与粘土颗粒大小成反比，发现在二个粒级<2 微米及 0.6 微米时，硼的含量最高（图 9-3）。许多层状硅酸盐矿物（如白云母、绢云母）中硼的含量高达 2000 ppm，近于 1% B_2O_3 海相页岩中硼的含量较半咸水和淡水页岩高，这与成岩时的盐度相关。

石灰岩中硼的含量较低，平均为 20ppm，而白云岩比灰岩高二倍（为 60 ppm），这与镁易与 $(BO_3)^{3-}$ 结合相关。泥质白云岩中硼的含量高达 337 ppm。不同时代石灰岩中，时代较老的比时代新的高（如前寒武纪中为 422 ppm，中生代中为 300 ppm）。

砂岩中硼的含量较低，平均为1—40 ppm，纯石英中硼的含量为n ppm（如砂岩中含长石、云母、粘土矿物则高，下三叠纪长石砂岩中硼的含量达75 ppm，硼主要分散在长石、云母矿物中。此外粗硬砂岩中含量达18 ppm）。

在沉积铁矿中硼的含量变化较大，海相的氧化铁及氢氧化铁中硼的含量达300 ppm，较淡水成因的高，这些矿物表面可以吸附硼，经过风化或成岩交代作用硼的含量下降（如新鲜铁矿石为60 ppm，风化后为46 ppm）。

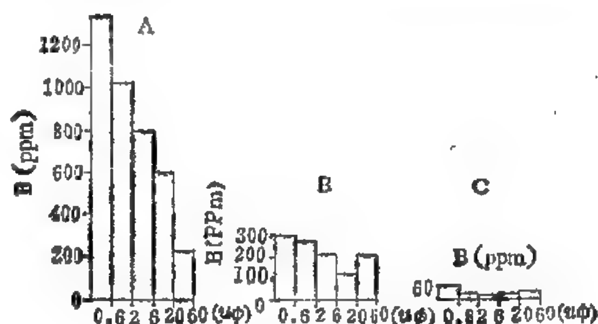


图9-3 不同粒组中硼的含量

A——盐页岩；B——海相页岩（德国）；C——淡水纹泥（瑞典）

在海相蒸发岩中硼的含量较高，并可积聚成矿。硼可以在海水中呈溶解的硼酸或吸附状态与钾、钠一起存在，当海水蒸发硼残存于卤水中形成难溶的硼钙，特别是镁的晶格时，部分多硼酸盐会受成盐作用影响，而沉积在钾盐层中，此时形成于海盆地中的硼酸盐就与钾矿床有关。但在钾矿床内硼仍是分散的，主要分布在盐粘土、硬石膏及钾-镁盐中，含量变化在15—2000 ppm，硼在盐中约为15 ppm，硬石膏中为67 ppm，盐粘土中为1500ppm。在钾-镁盐中为80—600 ppm。蒸发盐中硼除参加到上述矿物外，还可以形成独立的硼矿物（如方硼石、硼镁石、硼钙石、赛黄晶、镁硼酸盐等）。此外，由于硼可与硫同时沉淀，在石膏沉淀过程中，硼可进入SO_4晶格中，在蒸发最后阶段，可进一步富集形成高硼硬石膏等矿物。在钾镁盐中硼的含量可达2.2%，因此蒸发盐是硼的工业矿床的一个重要来源。

在大部分动植物体中均含有硼，它对植物生长是一个重要元素，在植物的花果、根部均发现有硼，如玉米（10ppm）、葡萄（10—100ppm）、香红花（高于0.5% B）。适当加入硼可刺激植物生长和防止植物生病（如花粉不孕等），植物通过肥料土壤吸收硼，当植物死亡以后，硼可转入土壤、腐殖质、泥质或泥炭中。在煤炭样品中硼含量达1200—20 ppm，个别达1400 ppm，不同类型煤中硼含量不同。植物中硼的含量可以作为植物积集硼的地球化学指示剂。海藻及珊瑚中硼的含量达300 ppm，海相浮游生物可使硼富集，含量达18—760 ppm，平均为33 ppm，，生物死亡后使贮存在海洋沉淀物中，故硼可在水圈中重新循环。高等动物中硼的含量低，约为0.5 ppm。

四、变质作用中硼的地球化学

变质岩中硼的含量大部分比沉积岩、岩浆岩中原有的含量低，当沉积岩和岩浆岩受到变质作用时，含在矿物中的硼会逐渐释出，这与变质作用强弱、温度及矿物性质有关。浅变质矿物释放的硼较深度变质者少。电气石中的硼比较稳定，而层状矿物中则不稳定（如变质浅的鲕绿泥石含量为60 ppm，而石榴石鲕绿泥石片岩仅含3.5 ppm。碳质岩变质时，硼的含量不发生明显变化）。

花岗岩与沉积岩接触变质时，深成岩边部硼的含量比中心部分高，在沉积岩附近的接

触带，硼的含量下降（图 9-4）。近接触带含量升高与形成硼矿物（如电气石）有关。与灰岩接触可以形成一系列硼矿物（如硼铝镁石、硼镁铁矿等）。还有部分可以分散到夕卡岩矿物中如石榴石（400ppm）、夕灰石中为 200 ppm。区域变质岩的云母片岩中硼的含量达 40—2000 ppm，平均为 100 ppm，含量较高与钙质云母、电气石存在有关。由泥质沉积岩而来的变质岩比岩浆岩而来的变质岩中硼的含量要高，深变质岩（片麻岩中为 1—80 ppm）比浅变质岩高。

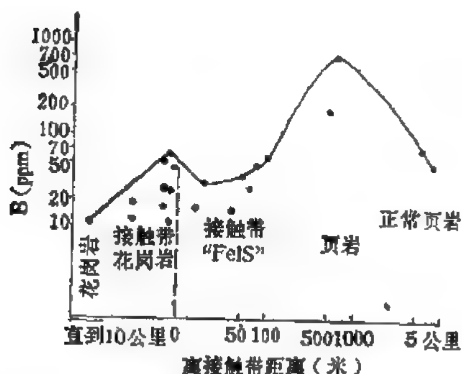


图 9-4 花岗岩、变质岩接触带中硼的分配和循环

硼在自然界通过不同作用可以组成一个循环系统，它大多数存在于海水中，海水的硼为沉积岩吸收，它经变质作用后又部分回人海洋；岩浆作用中的硼可直接喷射进入到大气或海洋中，低温热泉中的硼可进入地表水，并随流水回到海洋。

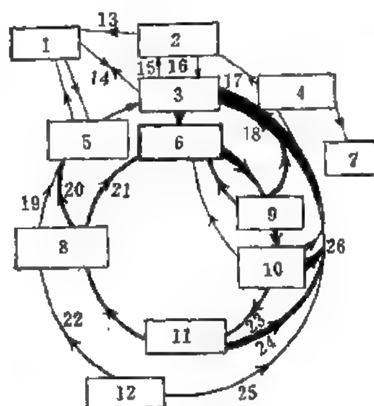


图 9-5 硼的循环

1——生物圈； 2——大气圈； 3——海水 4.45 ppmB； 4——火山岛水； 5——大陆土壤水； 6——沉积粘土120 ppmB； 7——硼酸堆积物； 8——岩浆岩(铁镁质 8ppm，硅铝质 13ppmB)；9——沉积岩 100ppmB； 10——变质岩(低、中、高)； 11——地壳 10ppmB； 12——地幔； 13——硼酸(雨中)；14——腐烂分解；15——蒸发；16——凝聚； 17——火山去气作用； 18——风化； 19——化学风化； 20——碎屑绢云母； 21——碎屑电气石； 22——去气作用(角砾云母橄榄岩)； 23——再生作用； 24——火山活动； 25——去气作用； 26——硼酸溶解

风化作用使岩石中的硼转移到土壤，为植物及有机体所吸收；当植物腐烂又重新回到水圈，完成它们的闭合循环（图 9-4）。

第二节 碳

一、碳的地球化学特征

碳位于元素周期表的第二周期第四族中，它与硅、锗、锡、铅共同组成第四族的主副族，也称碳族。它的地球化学参数见表 9-3。

碳在地壳中的丰度是 2000ppm，从数量上看，它比氧、硅、铝等元素的丰度低得多，是个比较次要的微量元素。但碳在自然界中能形成种类繁多的各种化合物，又能构成各种活有机体的重要成分，所以碳有着很重要的地球化学意义。

碳的电子构型为 $2s^22p^2$，由于C原子 $2s^2$ 轨道上的一对电子可被激发到 $2p$ 轨道上，形成四个等同的新轨道。因此在碳的主要化合物中，一方面形成 s^2p^2 形式的共价键，结果产生三角形的配位。另一方面又可形成 sp^3 形式的杂化共价键，结果产生四面体的配位。

表 9-3 碳的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米^3/克原子）	原子密度（克/厘米^3）	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
C	6	12.01	5.3	3.51* 2.25**	>3550	4827	$2s^22p^2$	2.6	200
地球化学电价	**原子半径[Å(12配位)]**	**共价半径(Å)**	**离子半径[Å(6配位)]**	**电离势（电子伏特）**	**还原电位（伏特）**			**离子电位**	**BK 值**
4-，0，2+，4+	0.914	0.772*	2.60(-4) 0.16(+4)	11.256	$CO_2+2H^++\longrightarrow HCOOH$，-0.2			25(+4) -1.54(-4)	12.20 (+4)

* 金刚石；**石墨。

在自然界中碳的产状，不是呈四面体的四次配位(例如金刚石和六方金刚石)，就是面型的3次配位（例如六方形石墨和菱形石墨)。在金刚石构造中形成的碳原子全部是sp^3型的杂化共价键，而石墨则是一种多键型的晶体，在石墨构造层内以sp^3型杂化共价键为主，但也有部分sp^2型的共价键，这是因为每一个碳原子的最外层有四个电子，除去已用于形成层内的三个sp^3型杂化共价键外，还可形成一个sp^2型的共价键。在层与层之间形成的是分子键。

在自然界中最重要的碳化合物是碳酸盐，其中的碳酸根络阴离子，是由一个中心碳原子及其周围的3个氧原子构成，其形状象一个等边三角形。由于碳原子的电负性比较低，因此碳酸根离子是相当稳定的。

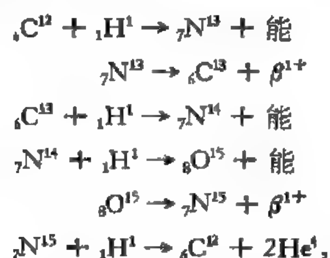
除无机化合物外，通过各种生物作用以及有机物质的反应，碳还可以和其它重要元素(如氧、氢、氮和硫等)形成许多重要的有机化合物(例如石油、天然气、煤和油页岩等)。正是这些有机化合物构成了现代工业发展所必需的重要动力能源。应当指出，近年来由于实验室合成碳氢化合物的研究成果，以及对侵入岩、伟晶岩、热液矿脉中造岩矿物内气液包裹体的研究，使人们相信在地质历史中，形成各种地质体的过程都可以有挥发性的含碳化合物的参与。

碳有两个稳定的同位素，它们的相对丰度是 C^{12}——98.89%，C^{13}——1.11%。一般认为，C^{13}/C^{12} 比值的变化与碳的来源及碳化合物形成的物理化学条件有关(例如石油和天然气形成时，碳同位素分馏的趋向是，轻同位素 C^{12} 相对比重同位素 C^{13} 集中一些。在金刚石中有利于 C^{13} 的集中，在植物中则有利于 C^{12} 的集中)。

放射性同位素 C^{14} 的半衰期为5730年，它多形成在地球大气圈中，是宇宙射线的热中子对氮作用的产物，其反应式是 $N^{14}+n\rightarrow C^{14}+p$。上述 C^{14} 只形成在大气圈上层15000英尺以上的高空，但由 C^{14} 组成的 CO_2 在对流层中通过对流与风暴的混合作用，很短时间内即可到达地表。当然以这种方法产生的 CO_2 并不是 CO_2 唯一的来源，大多数 CO_2 都是由稳定同位素 C^{12} 和 C^{13} 形成的，已知大气圈中 CO_2 的 C^{14}/C^{12} 比值为 10^{-12}。植物通过光合作用可以从大气圈中吸收少量的 C^{14}，动物以这些植物为食物亦可吸收到 C^{14}。溶解在海水中的 C^{14} 通过 CO_2 与重碳酸盐和碳酸盐的交换作用，使海洋动物的甲壳吸收到 C^{14}，结果所有活有机体中都含有少量的 C^{14}。当这些有机体死亡后，它们与大气圈的交换作用也就停止。由于 C^{14} 衰变作用，在死亡有机体中 C^{14} 的含量将随着时间的增长而不断减少。在 C^{14} 衰变时碳原子放出一个电子(β 质点)，再次转变为稳定的氮，这个过程对于我们检定 C^{14} 来说是非常重要的。因为目前还没有一种方法能精确地测量出有机体中很

微量的 C^{14}，但却可以测出原子衰变时所放出的 β 质点，这可用计数管来测定，因为被测量的物质中，C^{14} 的数量与原子每秒衰变的数量成正比例。根据 C^{14} 半衰期的这种方法能有效地测定近代（7 万年以内）样品的地质年龄。

在宇宙中碳是一个很丰富的元素（H/C 的宇宙比值大约是 1000:1），在太阳光环中碳丰度的对数是 8.51（以 H 的对数值=12 为标准），这是仅次于氢和氧占第三位的元素。特别是考虑到在星体元素合成的反应中，碳显然具有重要的作用，例如在太阳系中的碳循环，可以用下列的核反应来表示：



$$ {}_6C^{12} + {}_1H^1 \rightarrow {}_7N^{13} + \text{能} $$
$$ {}_7N^{13} \rightarrow {}_6C^{13} + \beta^{1+} $$
$$ {}_6C^{13} + {}_1H^1 \rightarrow {}_7N^{14} + \text{能} $$
$$ {}_7N^{14} + {}_1H^1 \rightarrow {}_8O^{15} + \text{能} $$
$$ {}_8O^{15} \rightarrow {}_7N^{15} + \beta^{1+} $$
$$ {}_7N^{15} + {}_1H^1 \rightarrow {}_6C^{12} + 2He^4, $$

以上反应可归纳为 $(4{}_1H^1) \rightarrow {}_2He^4 + 2\beta^{1+} + \text{能}$，这表明太阳系中能量的来源，主要就是通过 C、N 和 O 的中间作用，使 H 转变为 He 时而析出的。

至于碳在陨石中的分布，因为陨石中碳的含量都很低，所以很难估计陨石中碳的丰度。马逊(1962)认为在普通球粒陨石中，碳的含量极少超过 0.10%，据穆尔对 86 个普通球粒陨石测定的结果，碳的含量是 0.016—0.57%，多数样品的平均值都在 0.2% 以下。

由于在碳质球粒陨石中碳的含量可达到 5%，这比普通球粒陨石中大得多，但这种陨石的数量很少，而其化学成分和矿物成分表明，它只经历过比较简单的化学和热变化，因此人们认为碳质球粒陨石是与太阳星云的原始尘埃很接近的一种物质，可以设想其它类型的陨石也应当来自与碳质球粒陨石相类似的母体。如果我们设想陨石化学演化的整个过程，就是它失去碳可能是失去 CO_2 和 CO 的过程，那么碳含量最高的碳质球粒陨石，其中碳的含量就应当是原始陨石物质中碳的平均含量。G. 波特（Boato）还指出碳含量最高的碳质球粒陨石，其中 C^{13} 的含量也最高，δC^{13} 为 −3——−12‰。

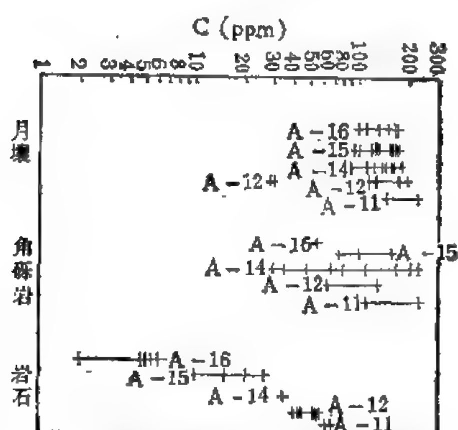


图 9-6 阿波罗-11、12、14、15 和 16 样品中碳的含量范围

已知碳在陨石中有五种分布形式：1)含碳物质；2）碳化物；3）在金属相中的固体溶液；4）元素碳；5）碳酸盐。

在图9-6中已综合了月壤、角砾岩和岩石的碳含量。角砾岩和月壤中碳的含量在 200 ppm 左右，碳似乎是比较富集在细粒的物质中，这可能与月面受到陨石冲击及太阳风带来碳的作用有关。

月球玄武岩中碳的含量范围是从少量到 50 ppmC，其中以采自月球高原的阿波罗-16 样品中碳的含量最低。

在碳的总量中只有很少一部分是原生的有机化合物。在非挥发性碳中大多数形成了碳化物和元素碳。碳亦可形成低分子量的碳氢化合物(多半是甲烷)和一氧化碳。

关于碳的同位素成分，在角砾岩和月壤中都比岩石富含 C^{13}，这表明富含 C^{12} 甲烷的损失会导致月壤中 C^{13} 的增加，但这又不能把它与碳绝对浓度的增加简单地联系在一起。

从以上碳在宇宙及地球中分布的情况来看，碳的地球化学性质，既显示有亲铁性，也有亲氧性。当它形成 CO_2 和甲烷时则显示出亲气性，而且是所有生命物质的原始成分。

二、内生作用中碳的地球化学

在岩浆岩中的碳，已知在少数情况下可以元素碳的形式形成金刚石和石墨。金刚石可见于某些超基性岩中，它是深成结晶作用的产物。特别是在金伯利岩管及南部非洲的火山颈中，已经证实它是在岩石圈深处的高压条件下形成的，因岩浆迅速上升而被带到地壳的上部。石墨则主要产于伟晶岩及热液作用的产物中。但石墨也是变质岩中常见的组分，是沉积岩中碳质物质经变质作用形成，所以从数量上看，它们在碳的地球化学作用中并没有什么重要意义，但应当指出：金伯利岩仍然是人类取得天然金刚石的重要来源。

碳酸根离子才是岩浆岩中碳存在的最重要的一种形式。已知某些硅酸盐、磷酸盐和其它矿物中，碳酸根阴离子是矿物中的主要成分之一。在方解石、磷灰石、钙霞石中，CO_3^{2-} 可与 SO_4^{2-} 等阴离子相互置换，这些矿物主要产于碱性岩中。

独立的碳酸盐矿物——方解石，是岩浆岩中最重要的一个含碳矿物。碳酸岩就是一种富含碳酸盐的岩石，它很明显是由碳酸盐岩浆结晶生成的，这种侵入的碳酸岩产状的特点是与超基性-碱性岩共生，不可能由石灰岩局部重组合形成，已经由 Sr^{87}/Sr^{86} 的比值得到证实。根据福尔的统计，碳酸岩 Sr^{87}/Sr^{86} 的平均比值是 0.7034 ± 0.0003 (δ)，这一数值与大洋玄武岩的平均值 0.7037 ± 0.0001 (δ) 在分析精度范围内是一致的，这有力地证明碳酸岩是地壳深处或地幔的产物。

此外碳还可以 CO_2、CO 和 CH_4 的气态或液态包裹体形式分布在岩石中。Б. Д. 诺弗图利亚（Жовтупя）在研究外喀尔巴阡山的花岗闪长岩时，测定在包裹体中 CO_2 的含量是 2—75%，在喷出岩中的包裹体是 1—88%。在岩体剖面中从上到下 CO_2 含量有所增加。这可能是由于岩体下部有利于保持挥发分，包裹体形成较多，在岩体上部挥发组分易于从岩浆析出，不易保持在包裹体中，因此 CO_2 的数量就比较少。在岩浆岩包裹体中 CH_4 的含量是 0—17%，在安山岩则可达到 76%。沿着岩体剖面，CH_4 含量有向上增加的趋向，这可能是岩体上部的条件有利于 CH_4 的合成。

表 9-4　每百克矿物中 CO_2 的含量表（微克）

样品号	采样部位	石　英	长　石	黑云母	R
	卡尔勃岩体				
1	深成相花岗岩	23	35	62	1.10
2	边缘相花岗岩	48	60	146	1.35
3	顶部花岗岩	13	71	200	2.40
	埃利得苏尔京岩体				
4	标高 1970 米花岗岩	88	108	348	1.80
5	标高 2030 米花岗岩	87	66	305	2.00
6	标高 2300 米花岗岩	60	79	189	1.40

但 Н. И. 希塔罗夫 (Хитаров) 研究了苏联花岗岩中 CO_2 的分布规律，认为作为挥发组分的 CO_2 应当集中在岩体的边缘相及其顶部，他收集并分析了各种造岩矿物中 CO_2 的含量(表 9-4)。

上列数值表明，CO_2 在长石、石英和黑云母中的分布都服从一定的规律。可以肯定在所有花岗岩的矿物中，以黑云母的 CO_2 含量为最高。$R = \frac{CO_{2黑云母}}{CO_{2长石} + CO_{2石英}}$，黑云母的 R 值都超过 1，最高达到 2.4。在岩石中 CO_2 的含量是 32—88 微克/100 克，只有 4 号样品达到 117 微克/100 克。从各种矿物携带的 CO_2 含量来看，长石和石英应当是主要的载体矿物(表 9-5)。

表 9-5 CO_2 在岩石中的含量及其分配(微克)

样品号	采样部位	岩石中含量	分配在石英中	分配在长石中	分配在黑云母中
	卡尔勃岩体				
1	深成相岩体	31.8	7.6	21.7	2.5
2	边缘相岩体	59.3	16.8	36.7	5.8
3	顶部岩体	59.0	3.8	47.6	7.6
	埃利得苏尔京岩体				
4	标高 1970 米花岗岩	117	27	67	23
5	标高 2030 米花岗岩	88	27	41	20
6	标高 2300 米花岗岩	81	19	49	13

据 F. W. 克拉克的资料，火成岩中 CO_2 的含量为 0.101%(重量)，但实际上这个含量变化很大，已知碳酸盐离子趋向于在岩浆结晶作用的晚期阶段富集，碳酸盐脉有时亦可产于伟晶岩阶段，但以热液阶段达到最高峰。在碳酸盐脉中与方解石在一起的还有白云石和菱铁矿，个别情况下富含水和 CO_2 的残余溶液，可使矿床周围产生绿泥石化和菱铁矿化。

CO_2 也是火山喷气中的主要组分之一，与 CO_2 相比较，CO 是次要的。但在对塔察加火山气研究中发现 CO 超过 CO_2，特别是在温度超过 150℃ 的玄武岩火山喷气孔中。除 CO_2 和 CO 外，火山气中还含有 CH_4，其含量很少能超过 1%。这种气体是否火成成因的尚不能肯定。如果 CH_4 在岩浆气体相中是稳定的，则 CH_4 可能是 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ 反应的产物。

三、表生作用中碳的地球化学

参与表生作用的碳有各种不同的来源，我们首先探讨了来自地壳中的碳。据 J. 霍弗斯 (Hoefs) 的计算：地壳中 CO_2 的丰度为 0.06%，C的丰度为 0.02%，按地壳总质量为 2.5×10^{19} 吨计算，则 CO_2 的总质量为 3.25×10^{16} 吨。假设沉积物有 1.17×10^{18} 吨来自风化的火成岩，按火成岩中 CO_2 的丰度 0.13% 计算，它给沉积物提供的 CO_2 只有 1.5×10^{15} 吨，这只占沉积物中 CO_2总量的 4.6%，因此地壳中绝大部分的碳应来自地球的去气作用。W. W. 鲁比尔 (Rulbey) 认为要计算火山作用所产生的 CO_2 的总量，可用地球年龄除以沉积岩中 CO_2 的总量 6.2×10^{16} 吨，得到 CO_2 的产量是 1.4×10^7 吨/年。但这样计算所得原始去气作用的 CO_2 产量，还不完全符合实际情况，因为沉积变质作用可以使部

分 CO_2 重新进入大气圈中，但它仍可作为参考的数值。 W. W. 鲁比尔认为在整个地质历史中，火山和热泉的去气作用实际上是固定不变的，其依据是地质历史中海水中 CO_2 的含量并没大的变动。

在大气圈中 CO_2 的含量一般定为 0.03%（体积），但它被认为只是大气圈底层中 CO_2 的平均值，而在不同地区和不同的条件下还会有一些变动(例如海洋与大陆上空的 CO_2 含量就有区域性的差别，在海洋上空 CO_2 含量特别稳定，在大陆上空变化比较大)。

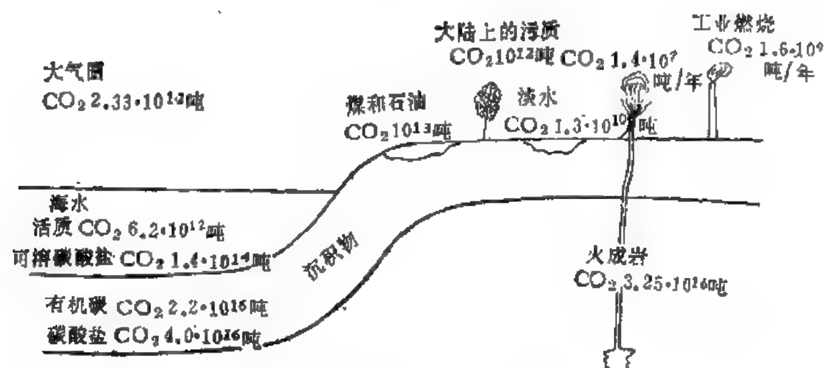
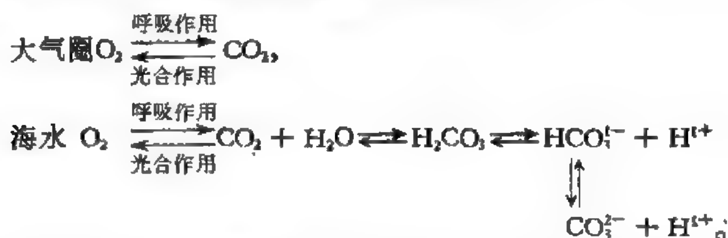


图 9-7　碳的平衡图

关于原始大气圈中的成分，虽然不同作者有不同的假设(如 H. C. 尤里 (Urey) 认为原始大气圈是由 NH_3、N_2、H_2、H_2O 和 CH_4 组成。 而 W. W. 鲁比尔则相信原始大气圈主要由 H_2O、CO_2、N_2 和 H_2S 所组成。 这两个假设都一致承认原始大气圈中缺氧，以还原条件为主。H. C. 尤里则指出 CH_4 是原始大气圈的主要组分，正是 CH_4 与 O_2 反应生成 CO_2，在原始大气圈中的水蒸气冷凝后，才产生一个富含 CO_2 的大气圈，当时进入大气圈中的 CO_2 就已达到相当于现代的水平。

假定大气圈中 CO_2 的含量与海水中的 CO_2 的交换作用接近于平衡的话，那么在大气圈与海水体系中 CO_2 的情况是复杂的，可简略表示如下：



$$\text{大气圈}\ O_2 \underset{\text{光合作用}}{\overset{\text{呼吸作用}}{\rightleftharpoons}} CO_2,$$

$$\text{海水}\ O_2 \underset{\text{光合作用}}{\overset{\text{呼吸作用}}{\rightleftharpoons}} CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^{1-} + H^{1+}$$

$$\updownarrow$$

$$CO_3^{2-} + H^{1+}。$$

上列 4 个含碳化合物即 CO_2、H_2CO_3、HCO_3^{1-} 和 CO_3^{2-} 相互之间以及与 OH^{1-}、H^{1+} 之间应当达到平衡。否则其中任一个都可以因呼吸作用或光合作用而发生改变，而达到新的平衡。

在海水中 CO_2 的总量比大气圈中高 50—70 倍，在海水中 CO_2 的垂直分布表明，当表层水与大气圈接近平衡时，在 100 米深处由于死亡有机物的分解，会使 CO_2 含量增加，在 500 米处含量可增加到 600ppm，在 1500 米处含量将下降，并随深度的增加而下降到原有的含量值。

河水中 CO_2 的含量变化很大，这与补给地区的环境有关。补给地区的岩石类型(特别

是碳酸盐岩石)将主要控制着可溶性 HCO_3^- 的数量(例如在加拿大地盾的河水中只含少量的可溶盐,约 50 ppm,而在较大范围的沉积岩补给区的河水中,含可溶盐达 100—200 ppm,HCO_3^- 则占可溶盐总量的 50%。在不同大陆的河流中也有同样的现象)。

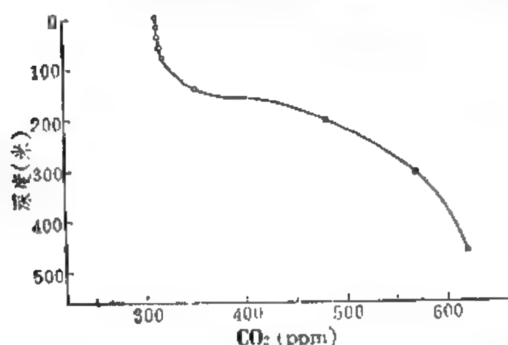


图 9-8 在海水中 CO_2 的浓度值是深度的函数(据基林等,1965)

在沉积物中碳的丰度(表 9-6)一般比火成岩中高 20 倍,这表明大量的碳通过海水作用,最后被沉积固定在沉积物中。例如海水中的钙碳酸盐被有孔虫、珊瑚和软体动物所吸收,成为它们的甲壳或骨骼,最后沉积在海底。但碳酸盐始终处于稳定状态,亦可带入海洋和从海水析出到沉积物中的碳酸盐刚好平衡。据计算碳酸盐被沉积到海底的数量为每年 4 克/米²,这是一个绝对数值,是在海面被有机体吸收和在深海中再溶解的碳酸盐之间的差值。

因为碳是所有有机物质的特征元素,在高等有机物中,碳的含量是 15—20%,所以碳在生物圈中起着重要的作用。在生命物质中碳主要形成碳水化合物和蛋白质,这部分内容主要在有机地球化学中讨论。

表 9-6 在沉积物及沉积岩中的碳含量(%)

	CO_2(据克拉克)	C(据罗诺夫)
粘土和页岩	2.8	0.67
砂和砂岩	5.1	0.24
钙质淤泥和石灰岩	41.9	0.23

四、变质作用中碳的地球化学

我们知道,沉积岩比火成岩富含碳,但经过变质作用后,变质岩中的碳含量似乎并没有什么区别,因为当沉积岩变质时,有机物似乎都被氧化或蒸发掉,只有在比较特殊的情况下,某些碳才得以残存下来变成石墨。在多数情况下有机物质转变成石墨是值得怀疑的。一般变质程度愈深,变质岩中 CO_2 的含量就愈低。

H. 韦德(Wada)研究了日本变质碳酸盐岩石中的石墨,认为在各种变质作用中碳酸盐与石墨之间的碳同位素是平衡的,碳同位素的分馏则取决于温度,因而利用碳同位素地质温度计可了解变质地区的热历史以及划分变质过程的阶段。

第三节 氮

一、氮的地球化学特征

氮是元素周期表中第二周期第五族的元素。自然界中氮有两个稳定同位素,其中 N^{14}

的相对含量为 99.63%，N^{15} 相对比较稀有。 此外还有一个放射性同位素 N^{13}，它的半衰期为 10.1 百万年。在岩石中 N^{15} 的含量有随着地质年龄的增长而增加的趋向，这可能是由于轻同位素优先扩散的结果。

氮的地球化学参数列于表 9-7 中。

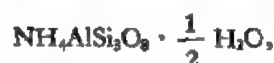
表 9-7　氮的地球化学参数表

元素	原子数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子容积(克/升(气))	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
N	7	14.01	17.3	1.2506	−209.86	−195.8	$2s^2 2p^3$	3.0	20
地球化学电价	**原子半径[Å(12配位)]**	**共价半径(Å)**	**离子半径[Å(6配位)]**	**电离势(电子伏特)**	**还原电位 (伏特)**			**离子电位**	**EK 值**
3−, 0, (1+), 2+, 3+, 4+, 5+	0.92	0.549	1.71(−3) 0.13(+5)	14.53	$NO_3^{1-} + 4H^{1+} \longrightarrow NO$, 0.96			−1.75(−3) 38.46(+5)	3.60(−3)

在地壳中氮是个常见的元素之一，但它在大气圈中比地壳中丰富，氮在大气圈中的含量为 75.51%（重量），而在地壳中只有 0.002%。

因为氮在化学上稍具惰性，它不参与发生在地表的化学作用，多半停留在大气圈中，只有在雷电作用的放电条件下，N_2 才被合成为硝酸 HNO_3，故氮的亲气性比氧更明显。虽然这样，但氮还是能形成各种不同的化合物，其中包括所有的氧化价态，从 5＋ 价（在 HNO_3 中）到 3－价（在 NH_4^{1+} 中）。在氮的化合物中由于氮具有 s^2p^3 型的电子构型，因此它易于构成三个共价键的化合物。当氮是 1＋价离子 N^{1+} 时，它与 C 原子是等电子的，则可形成 4 个共价键。氮亦能形成氢键，这时氮既是电子的供给者，又是电子的接受者。氮的电负性 3.0（只有氟和氧的电负性比它高），这是氮有能力形成氢键的重要原因。

关于氮在岩石及矿物中分布的形式，现已基本上证实有三种不同的形式，即元素氮——N_2、固定氮——NH_4 和非固定氮，——NH_3 其中以固定氮为最重要，约占氮总含量的80—90%。氮分布形式的这种划分是 F. J. 斯蒂文森（Stevenson, 1959）根据土壤学的习惯提出的，他把矿物中所含的氮划分为"固定氮"与"非固定氮"，前者用 1 *N* 的 KCl 溶液不能提取，后者则可以被提取，并把固定氮与非固定氮之和称为总化合氮。由于侵入岩所含的总化合氮中固定氮几乎占去 80—90%，因此一般都认为这种固定氮就是类质同象进入到硅酸盐矿物中的铵离子 NH_4^{1+}。又由于 NH_4^{1+} 的离子半径为 1.43 Å与 K^{1+} 离子的 1.33 Å相近，因此 NH_4^{1+} 离子以替代硅酸盐矿物中的 K^{1+} 离子可能性最大，为此许多学者进行过专门的实验，证实了用氯化铵气体或溶液处理长石，可以见到 NH_4^{1+} 在一定程度上替代 K^{1+}的现象。D. S. 巴克(Barker, 1964)用钾长石与氯化铵溶液，在热液条件下（550—650℃，2000巴）合成了氮长石，在铵替代了钾长石构造中的 Na^{1+} 和 K^{1+} 后，构造稍有一点膨胀以适应较大的 NH_4^{1+} 离子。他认为铵长石属于含水的矿物，其矿物分子式是



$$NH_4AlSi_3O_8 \cdot \frac{1}{2} H_2O,$$

X 射线粉末鉴定表明它是钾长石型的矿物，其中的水是可转换的，在 300℃ 左右失水，这可能是沸石水，它的存在与否不影响矿物的构造。在巴克研究后不久，R. C. 厄德（Erd, 1964）在美国加利福尼亚州素尔弗班克（Sulphur Bank）汞矿首次发现了天然的含铵铝硅酸盐矿物，并定名为布丁顿石（Buddingtonite)，这种矿物产于被含铵热泉水蚀变的第四

纪安山岩熔岩流及较老的岩石中。在一个钻孔中见到该矿物分布深度达到地下水面以下400 英尺，温度大约是 100℃，在该矿区布丁顿石是一种分布很广泛的热液蚀变矿物，但接近地下水面及水面以上，在与 H_2S 氧化作用有关的酸性环境中，未见有布丁顿石的分布。这种新矿物尽管具有类似钾长石的性质，但因为它与水组合，所以又强烈地表现出沸石类矿物的特征，化学上已证实，它应属于含沸石水的长石类。应当指出布丁顿石在自然界中是极稀有的，但它的存在却直接证实了 NH_4^+ 离子确实可以存在于某些铝硅酸盐的矿物中。

氮的行为正如斯蒂文森总结的那样，是以 NH_4^+ 离子的形式广泛分布在地壳的硅酸盐相及地幔中。NH_4^+ 的一部分似乎是分布在铝硅酸盐矿物晶格中，对 Al 替代硅氧四面体时出现的负电荷起中和作用。NH_4^+ 位于氧六方环的间隙中，因此它不易被淋滤或被微有机体所利用。对火成岩来说，NH_4^+ 可与伟晶岩及晚期低温的原生造岩矿物组合在一起。而对火成岩中氮含量的许多研究结果，都同样反映出氮含量的不稳定性；L. 瑞利（Rayleigh, 1939）认为这种不稳定性暗示出火成岩中氮含量似乎是一系列因素的函数，这些因素包括 1）岩石和硅酸盐矿物的种类和数量；2）当矿物形成时可供矿物固定的有效 NH_4^+ 的数量。当然要得出关于氮更精确的地球化学分布规律，还有待于对地壳进行广泛的取样研究与积累更丰富的地幔资料。

至于元素氮在矿物中的分布，斯蒂文森(1962)认为在绿柱石中的 N_2 是以机械形式含在绿柱石构造的管状通道中。

氮在宇宙中的分布表明，它是太阳系中八个最丰富的元素之一。在热星和星云的光谱中，氮谱线是丰富的，它的宇宙丰度与碳和氧的丰度相近，据卡梅伦（1967）的数值为 2.44×10^6(标准：$Si = 10^6$)。在太阳系的演化过程中，已知氮起着很重要的作用，热力学的计算表明在太阳星云中稳定的氮分子有氨 NH_3，当太阳系的行星形成时，氨在木星中能够冷凝为 NH_4OH，但由于密度和温度的局部变化，氨亦有一部分被结合到原始的类地行星中。在太阳星云中氨和水的行为及丰度有密切关系，据尤里值（1952）其中氨的丰度为 16×10^4，水的丰度为 17.5×10^4（标准：$Si = 10^4$)。因此水和氨都可保持在木星及类木行星中，而在地球及其它类地行星中是比较明显缺氮的。当原始的尘埃聚合时，冷凝的氮和水会起粘结剂的作用，使尘埃聚积在一起直至形成巨大的星球。当原始行星处于加热状态时，氮可以铵盐的形式保留下来，或者在高温低压条件下以氮化物、含铵硅酸盐特别是含铵云母的形式留下来，最后可被释出进入到原始大气圈中。 由于氮分子——N_2 具有高的挥发性和低的化学活动性，因此目前氮主要聚积在行星的大气圈中。

在石陨石中已发现有两种含氮矿物： 陨氮钛石——TiN 和 Sinoite-Si_2N_2O，即硅氧氮化物。这两种矿物似乎只限于分布在属于最还原类型的石陨石中，即顽火辉石球粒陨石和顽火辉石无球粒陨石中，在地壳的岩石中尚未发现过这种矿物。

因为碳质球粒陨石的特点是含有多量的水和挥发分，所以其中亦含有多量的氮，已知这些氮有一部分是含在有机化合物中。R. 海耶楚（Hayatsu 1964）等证实在 Orgueil 碳质球粒陨石（C_{c_1}）中含有氮的有机化合物——腺嘌呤为 20±5 ppm、氰尿二酰胺为 28±7 ppm、鸟嘌呤为 20±5 ppm、脒基脲为 270±70 ppm、密胺为 45±10 ppm。他们可以在有铁陨石粉末存在时，由 CO、H_2 和 NH_3 反应生成，这就说明陨石中的有机化合物不是生物成因的，而是太阳星云中化学平衡作用的产物。Orgueil 碳质球粒陨石中氮的总含

量是 2400 ppm，其中有机化合物所含的有机氮的含量为 205 ppm，也就是说它只占陨石中氮的总含量的 1/10 左右，而其余大部分的氮不但可以含在目前尚未发现的其它有机化合物中，也可以铵盐或铵离子含在层状硅酸盐晶格中。

表 9-8 石陨石中氮含量的平均值

陨石类型	样品数	氮含量 (ppm)	
		含量范围	平均值
碳质球粒陨石	6	600—2,900	1,850
顽火辉石球粒陨石（含 Sinoite）	3	600—783	708
顽火辉石球粒陨石（不含 Sinoite）	6	40—448	220
(HL) 群球粒陨石	5	48—172	114
(H) 群球粒陨石	8	5—52	24
	6	25—75	50
(L) 群球粒陨石	15	3—64	21
	6	24—73	35
(LL) 群球粒陨石	2	40—57	48
无球粒陨石	3	19—53	35
	4	33—61	41
降落的 (H) 和 (L) 群	15	3—52	22
发现的 (H) 和 (L) 群	8	6—64	23

从表 9-8 中可知，氮含量以碳质球粒陨石为最高，其次为顽火辉石球粒陨石，其中又以含 Sinoite 矿物的氮含量较高，其它普通球粒陨石的氮含量与大陆火成岩相似，但以 (HL) 群的氮含量明显地高于 (H) 群和 (L) 群，而 (H) 群与 (L) 群之间的差别不大。此外无球粒陨石与球粒陨石之间氮含量亦相近似。

铁陨石中氮含量变化比较大，据 E.K. 吉伯逊 (Gibson) 测定了在 123 个铁陨石中，氮含量范围为 2—131 ppm，平均值为 18 ppm。

表 9-9 阿波罗-11 月球样品中氮的含量表

样品号	岩石类型	氮及化合物的含量 (ppm)		资料来源
10086-A	月壤	总氮量	102±4	莫里，1970
10086-B	月壤	总氮量	153±3	
10002-54	C，角砾岩	总氮量	125±4	莫里，1970
10044-37	CB，粗粒角砾岩	总氮量	98±4	莫里，1970
10049-23	A，玄武岩	总氮量	116±4	莫里，1970
10050-33	B，玄武岩	总氮量	30±2	莫里，1970
10021-20	C，角砾岩	热提取 N_2	130	欣坦伯格，1970
10061-11	C，角砾岩	热提取 N_2	120	
10057-40	A，玄武岩	铵及氮化物	≦15	欣坦伯格，1970
10084-18	月壤	铵及氮化物	80	欣坦伯格，1970

表 9-9 数值表明，在月壤、角砾岩和玄武岩之间的氮含量没有显著的差别。但铵和氮化物的含量在月壤中却显著高于玄武岩。对氮提取的结果表明这些化合氮并不是水溶性的，而是含在矿物颗粒的表面，这可能与太阳风带来氮的作用有关。

二、内生作用中氮的地球化学

对各种类型岩浆岩的分析结果表明，几乎所有岩浆岩中均含氮，根据氮与碱金属元素的类质同象关系以及它在岩浆中的溶解度，可以认为在岩浆作用早期形成的超基性及基性岩中氮的含量较低是合理的现象。

F. 弗洛茨卡（Wlotzka, 1970）综合了各种侵入岩中氮含量的资料如下：

表 9-10 各种侵入岩中氮的平均含量

岩石类型(样品数)，作者(年代)	总化合氮 (ppm)		固定氮	
	范围	平均值	范围	平均值
花岗岩 (6)，斯凯伦，1959	1.4—12.5	6		
花岗岩(7)，斯蒂文森，1962	17—57	30	11—44	23
花岗岩(8)，维诺格拉多夫，1963	7—51	25		
花岗岩(28)，弗洛茨卡，1961	4—66	22	0—27	14
花岗闪长岩 (5)，弗洛茨卡，1961	6—30	16	4—26	13
所有花岗岩及花岗闪长岩 (54)		21		
辉长岩(7)，斯凯伦，1957	1.8—13.4	5		
闪长岩及辉长岩(4)，弗洛茨卡，1961	11—26	13	11—26	12
所有辉长岩及闪长岩(24)		11		
所有侵入岩(103)		16		
所有侵入岩其中固定氮(80)		16		12

从表 9-10 中的数值来看，所有侵入岩中的氮含量都在 2—50 ppm 之间，总化合氮的平均值为 16 ppm，固定氮的含量为 12 ppm，占总化合氮的 75%。由于各种岩石中氮的含量差别较大，因此含量变化的幅度也比较大，但在超基性及基性岩中氮的平均含量明显地低于所有侵入岩及花岗岩中氮的平均含量。关于在造岩矿物中氮的分布情况是，氮含量的变化范围比较宽。在同一岩体中通常以石英的氮含量最低，长石属中等，黑云母的氮含量为最高。对于不同的岩体情况也基本相近，最高氮含量在长石和云母中，但在同类矿物中氮的含量有时可以差别很大，这表明矿物形成时介质中氮的有效浓度对它在矿物中的分布影响很大。

表 9-11 造岩矿物中氮的平均含量

矿 物	样品数	含量范围 (ppm)	平均值 (ppm)
辉 石	6	9—20	11
石 英	12	0—27	13
角闪石	5	4—42	18
斜长石	12	3—48	22
钾长石	20	3—125	23
黑云母	19	10—266	55
白云母	7	25—130	68

火山岩中氮的含量平均值为 37 ppm，这就是说它比侵入岩（16ppm）高出了一倍，为了计算火山岩中氮的平均值，即使将>100 ppm 的所有样品略去，氮的平均值仍有 24 ppm。用经过选择的比较有代表性的样品计算，得到的平均值是 22 ppm。对于少数高含量的样品(如匈牙利的艾森伯奇流纹岩中含氮为 119ppm，德国的德雷琴弗尔粗面岩中含氮为 102 ppm。这两个样品都是选择新鲜岩石进行分析的，目的是减少污染对分析结果的影响，结果还是肯定了氮含量确实高)，对火山岩中高含量的氮可以用岩浆迅速冷却时，岩浆的去气作用不完全来解释。值得注意的是火山岩中固定氮只占总化合氮平均值的 37 ppm 的 51%，而侵入岩中则占 75%，火山岩中氮含量的这种变化反映出岩浆不完全去气作用的影响。即去气作用比较完全的侵入岩中氮的含量比较低，而固定氮占的比例高；去气作用不完全的火山岩则氮的含量比较高，而固定氮占的比例低。这种现象实际上是氮在岩石中的存在形式在不同的岩浆作用条件下引起的，因为 NH_4^+ 离子只能结合到矿物晶格中，它不受去气作用的影响，而氮氮 NH_3 是气体，直接受去气作用的影响，所以火山岩中固定氮的比例虽然下降，但总化合氮的含量提高了。因为不完全的去气作用使 NH_3 能较多地保存在火山岩基质的包裹体中。

在岩石及矿物的气相和气液相包裹体中，除上述的 NH_3 气外，经常还含有元素 N_2，表示 N_2 含量的方式与表示 NH_3 相同，是用 ppm 的重量值。M. 切尼奥(Chaigneau, 1964)发现意大利凯勒默特磁铁矿床的矿物中，含 $N_2$11—34ppm，平均值为 22 ppm，含量比较稳定。M. M. 伊林桑（Elinson, 1956)曾记录到在石英和其它矿物中含有大量的 N_2，含量达到 1200 ppm。但 R. 戈久尔（Goguel, 1963）指出这些 N_2 有可能来自加工样品器具的污染。戈久尔和弗洛茨卡曾前后分析过同一岩石共生矿物中 N_2 和 NH_3 的含量，因而有可能直接对比他们之间的数据，结果表明矿物中 N_2 的含量通常要低于 NH_3。在造岩矿物之间 N_2 与 NH_3 分布的情况也不同，从岩浆中先结晶的黑云母中 N_2 的含量低，最后结晶的矿物（如石英、正长石）则 N_2 的含量比较高。在德国马尔斯伯格伟晶岩的矿物中，N_2 含量则高于 NH_3，这是 N_2 向岩浆作用晚期集中的反映。

此外在绿柱石及堇青石等一系列矿物中亦含 N_2，据斯凯伦测定的 32 个绿柱石，N_2 的含量是 25—238ppm，平均值为 94 ppm，而且 N_2 的含量有随着矿物年龄增加而提高的现象。

在火山气体中 N_2 是常见的组分之一，其含量可自少量到 80%，但由于空气的污染，上述数值中往往要扣除很大一部分，因此真正岩浆中 N_2 的数量一定很低，从 Surtsey 和冰岛的玄武岩熔岩中所取得的岩浆气体，含 N_2 量只有 0.07—1.07% 个克分子。

三、表生作用中氮的地球化学

由于氮在水中的溶解度比较大，因此无论地表水还是地下水均能溶解岩石中的氮，并把它从岩石中带出。但另一方面地表生物成因的氮和火山气体带来的氮，亦可通过水溶液带到被风化的岩石中，固定到层状硅酸盐及长石的晶格内。正是由于氮在表生作用中的这种特点，因此使得风化花岗岩中常常出现氮的含量比新鲜花岗岩更高的现象(例如德国汉斯的布罗肯花岗岩，新鲜部分含氮为 19ppm，风化部分为 48ppm。美国佐治亚州的石山花岗岩，新鲜部分含氮为 17 ppm，风化部分为 57ppm)。这说明是风化作用使花岗岩中

氮的含量增加了。斯蒂文森认为，花岗岩风化时，有可能从雨水中固定了氮。

在海水中溶解的大部分是 N_2 分子，这种 N_2 与化合氮的平均比值大约是 25。R. C. 杜格达莱（Dugdale, 1965）指出：因为蓝绿藻可固定海水中的 N_2 分子，但若与海洋中氮的平衡或可溶性氮的分布相比较，被固定氮的数量似乎是很少的，所以在海洋中可溶性的 N_2 分子与 O_2 比较，N_2 是个"守恒的元素"。

至于水中无机氮的化合物，其种类有氨、亚硝酸盐、硝酸盐，它们在天然水的生物循环中起着重要的作用。这些氮的化合物就不是"守恒的组分"，它们的数量随着地区、季节、深度的不同有很大变化。在海洋中亚硝酸盐是氮氧化循环的中间阶段，它主要发生在生物活动强烈的表层，这里氮的含量变化在 0—75 微克/升之间。硝酸盐是氮循环的最终产物，它主要分布在海洋的深处。据 T. J. 周（Chow, 1965）的测量，化合氮的浓度在太平洋深 2000—6000 米的水中，为 2.5 毫克/升，在大西洋南部是 1.2 毫克/升。

在河水和湖水中亦有同样的氮循环，这里人为的污秽和缺氧条件有利于氨的产生。据统计亚洲河水中 NO_3^- 含量为 0.7 ppm，世界河水中的平均值为 1 ppm。

由于在沉积物成岩作用时，其中多数有机氮化物均被破坏并导致了脱氮作用，这时部分氨可脱离沉积岩，若岩石中有能吸收氮的粘土矿物时，亦可保留下部分氨。因此在沉积岩中以页岩的氮含量为最高，而杂砂岩、砂岩和石灰岩中氮含量的大小，则取决于其中所含粘土及云母的数量，各类沉积岩中氮的含量见表 9-12。

表 9-12　沉积岩中氮的含量

岩　石	样品数	氮-N (ppm)		资料来源
		含量范围	平均值	
页岩	13	640 -4,800	1,870	福斯曼，1957
海相页岩(渐新统)	6	190—450	325	玛莱特，1959
页岩	61	300—1,200	580	弗洛茨卡，1961
页岩(古生代)	6	510—4,000	1,900	斯蒂文森，1962
泥质板岩	9	900—3,000	1,500	戴根斯，1962
杂砂岩	30	46--240	180	弗洛茨卡，1961
砂岩	69	23—300	120	弗洛茨卡，1961
石灰岩和白云岩	115	4—200	73	弗洛茨卡，1961
燧石	5	170—350	210	弗洛茨卡，1961

在古代沉积物中氮的主要部分是无机氮 NH_3，只有富含碳的沥青质页岩是例外(例如含铜页岩，它是在还原条件下沉积形成的)。弗洛茨卡发现在两个含铜页岩样品中，化合氮的含量分别为 2,100 和 2,500 ppm，而其中的有机氮占 85% 和 76%。至于沉积岩中氨基酸的含量最高只有几个 ppm（如玛莱特测定的海相页岩中，氨基酸氮的含量为 0.7—2.1 ppm，只占氮总含量的 0.2—0.4%）。

由于在现代沉积物中有机质是氮的主要来源，因此氮象有机碳一样，其含量随着沉积物粒度变小而增加。K. O. 伊梅里（Emery, 1960）测定了美国加利福尼亚州现代沉积盆地中沉积物的氮含量，粒度大于 62 微米的部分含氮量为 0.25%，粒度小于 1 微米部分为 0.48%。对现代海相沉积物的研究表明，近岸沉积物中氮的含量为深海沉积物的 10 倍。弗洛茨卡在大西洋深海红色粘土的表层 0.5 米处，测得硝酸盐中氮的含量为 20 ppm。

这种现象显然与硝酸盐发生脱氮作用有关，使氮以 N_2 分子的形式重新进入到海水中，但这种作用只发生在好气条件下。

在沉积物中 C/N 的比值，取决于有机物的性质及其被埋藏后分解的过程。由于主要含氮化合物的蛋白质、氨基酸，在地质条件下与碳化氢比较是不稳定的，因此现代沉积物中氨基酸的相对和绝对含量都随着深度的增加而下降，C/N 比值则随着成岩作用的进行而增加。P. D. 特拉斯克（Trask）计算了现代沉积物的 C/N 比值为 10，北美 6,865 个古代沉积岩样品的 C/N 平均比值为 15（其中 10% 的样品比值低于 8.5，10% 的样品比值大于 25.2）。在不同沉积地区的 C/N 比值的分布模式则比较复杂，G. 阿黑尼厄斯（Arrhenius, 1950）发现在钙质沉积物岩心中的 C/N 比值随深度而增加，但在北太平洋赤道的粘土及硅质沉积物中，C/N 比值则随着深度而下降。

关于氮的盐类沉积物，由于氮的盐类——铵盐、硝酸盐、亚硝酸盐都易于溶解，而它们在海水中的含量又比较低，因此在海相盐类沉积中氮的盐类沉积数量并不多。只有干燥地区的蒸发沉积中才能产生大量的硝酸盐沉淀。已知最大的硝酸盐矿床产于南美智利北部的沙漠地区，智利硝酸盐矿层（钙质层）的组分是不稳定的，它主要由 Na、K、Ca 和 Mg的硝酸盐、氯化物、硫酸盐、硼酸盐、过氯酸盐和碘酸盐组成，硝石（KNO_3）、钠硝石（$NaNO_3$）是智利硝石矿床中最常见的硝酸盐，但石盐和石膏仍然是比硝酸盐丰富的组分。

四、氮的生物地球化学循环

由于氮是所有活质的主要组分之一，因此它也是一个强烈的亲生物元素。在植物中氮的平均含量为 3%，在动物中是 10%（干重），C/N 的比值分别为 15 和 4.5，这些氮主要含在蛋白质中。生物圈中氮的循环是研究得较好的生物循环之一，因为它对植物生长和土壤施肥有重要影响，活有机体中所有的反应都需要含氮有机物的参与，没有氮就没有地球中的生命。

在氮的自然循环中，以生物固氮作用最有意义，它是依靠少数细菌和蓝绿藻来实现的，这是使无机氮转化成有机氮的一种作用。最初是氮化作用使 N_2 还原成氨，而后使氨氧化成硝酸盐的作用叫硝化作用，植物和微有机体利用氨和硝酸盐则称之为同化作用，最后化合氮，又通过生物的去硝化作用重新进入到大气圈中。

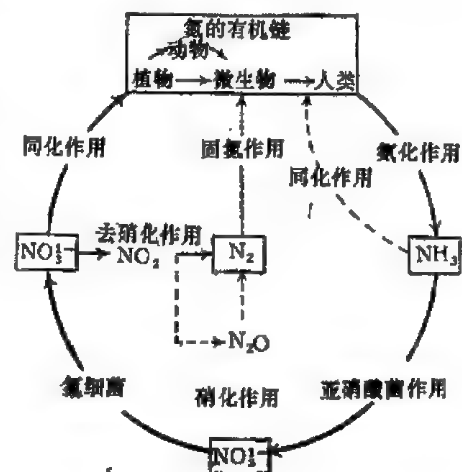


图 9-9 氮的生物地球化学循环
（据斯坦尼亚，1963）

上述氮转化的基本特点是以氧化和还原作用为核心，氧化状态的氮可以从 5＋ 价的硝酸盐 NO_3^{1-} 还原到 3－ 价的氨 NH_3，其间还有 3＋价的亚硝酸盐 NO_2^{1-} 和 1＋价的氧化氮 N_2O、过硝酸 $H_2N_2O_2$，O 价的元素氮 N_2 和 1－价的羟氮 NH_2OH。

通过生物的固氮作用使氮被带到地球表面的数量，估计每年达到 10^8 吨。被物利用氮的作用，营养物质形成复杂的蛋白质和其它分子，这些物质随后又成为动物所需氮的主

要来源。

在煤、石油和天然气中的氮都与生物作用有关。已知煤含氮0.2—0.3%(干重),石油含氮0.01—2%,天然气含氮少量至20%(体积)。

五、变质作用中氮的地球化学

在沉积物中氮的主要来源是有机物,当变质作用时,有机物则被分解释出氨,这种氨可被固定在云母或其它层状硅酸盐矿物中,但当变质的温度较高时,氨将和其它挥发分一起逸出变质岩。

A. B. 米罗夫斯基(Миловский, 1970)为了解不同变质岩相中氮的分布规律,选择了苏联的穆尔戈特扎帕地区,按岩石的前进变质穆度划分为三组,每组岩石都测定了N-NH_3的含量。第一组是以角闪岩相为特征的各种片麻岩,叫做下变质系列,N-NH_3的平均值(5个样品)为36克/吨;第二组是上变质系列,由绿泥石-绢云母、石英-钠长石-绿泥石等层状变质片岩组成,N-NH_3的平均值(3个样品)为111克/吨;第三组是更弱的变质岩,即千枚岩状的页岩和粘土岩(按沉积岩成分),N-NH_3的平均值(5个样品)为326克/吨。上述结果表明,岩石的变质程度愈浅,N-NH_3的含量就愈高。

弗洛茨卡(1961)对澳大利亚变质岩中的氮也进行过研究,他得出的结果是正片麻岩(4个样品)中含N-NH_3 9—38ppm,平均值为18ppm;副片麻岩(15个样品)中含N-NH_3为20—106 ppm,平均值为47 ppm。

以上的研究成果是一致的,在副片麻岩中N-NH_3的平均值比正片麻岩高出约一倍。但应当指出:有个别的正片麻岩与副片麻岩之间不能只根据氮的含量的不同来加以区别(例如弗洛茨卡研究细碧岩系列中,细碧岩中氮的总含量为38 ppm,固定氮为24 ppm,与正常非蚀变火山岩的含量很接近)。

第四节 磷

一、磷的地球化学特征

磷位于元素周期表的第三周期第五族中,它的地球化学参数列于表9-13中。磷与氮同属典型的非金属元素,它在自然条件下情况比较简单,因为它易于氧化,不产生游离状态的磷。除了在铁陨石中的陨磷铁镍石和 perryite 外,磷酸盐就是唯一的磷化物。因为

表 9-13 磷的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
P	15	30.97	17.0	1.82	44.1	280	$3s^23p^3$	2.1	1,050
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
3-,3+,(4+),5+	1.105	0.947	2.12(-3) 0.35(+5)	10.484	$H_3PO_4 + 2H^+ \longrightarrow H_3PO_3$, -0.276			-1.42(-3) 14.29(+5)	2.70(+3) 15.50(+5)

磷原子有 SP^3 型的杂化轨道，所以它只能形成一种磷酸根离子 $[PO_4]^{3-}$，从结晶构造来看，它好象硫酸根离子 $[SO_4]^{2-}$ 一样。但必须指出磷酸盐中的络阴离子 $[PO_4]^{3-}$ 与硅酸盐中硅氧四面体的络阴离子 $[SiO_4]^{4-}$ 不同，它们不象硅氧四面体那样可以连结在一起，而常常是以孤立的络阴离子形式出现。磷酸根离子是属于难变形的四面体类型，可以与球形离子形成无色化合物。常见的磷矿物——磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3F$，就是磷酸钙与氟化钙的混合物，因为磷灰石中有附加的阴离子存在，这些离子包括 Cl^-、F^-、$(OH)^-$ 和 $(CO_3)^{2-}$，它们与磷酸根一起，是磷灰石构造中的主要组分。磷灰石因含有不同的附加离子而得到不同的名称(如含 Cl 的叫氯磷灰石，含 F 的叫氟磷灰石，含 $(OH)^-$ 的叫羟磷灰石，含 $(CO_3)^{2-}$ 的叫碳酸磷灰石)。L. 密切尔 (Mitchell) 认为，只有当含多量水的矿物经变质作用后，才能形成富含氢氧根的矿物——滑石和绿泥石。在这种情况下磷灰石中的氟才能被氢氧根替代。

磷灰石中的 $(PO_4)^{3-}$ 离子，可以被其它络阴离子 $(AsO_4)^{3-}$、$(VO_4)^{3-}$、$(SO_4)^{2-}$、$(SiO_4)^{4-}$ 所替代，钙可以被 Na、Ba、Sr、Cd、Pb、RE、Th、U 所替代。

而在硅酸盐矿物中，磷亦有替代硅的特性(例如在日本产出的某些锆英石中，曾发现有大约 25% 的 $(SiO_4)^{4-}$ 为 $(PO_4)^{3-}$ 所替代，为了保持构造中电荷的平衡，用 3 价稀土代替 Zr^{4+})。此外 B. 马逊 (Mason) 亦发现在锰铝榴石中，P_2O_5 含量达到 4.10%，其中部分 $(SiO_4)^{4-}$ 为 $(PO_4)^{3-}$ 所替代，其替代的程度取决于矿物形成时的控制条件。G. 科里廷 (Koriting) 对火成岩及变质岩的研究表明，岩石中磷的总量中约有 2—10% 是被类质同象替代进入硅酸盐矿物中的。

表 9-14 各种岩石的硅酸盐矿物中磷的含量占总量的百分比

岩石类型	硅酸盐矿物中磷的(%)
花岗岩	6.4
花岗闪长岩	7.2
英云闪长岩	3.3
眼球片麻岩	1.9
玄武岩	4.0
苦橄玄武岩	25.8

表 9-15 在硅酸盐造岩矿物中每 10^6 个 $(Si,Al)O_4$ 四面体被替代的 P 离子数

矿物类型	占磷的总量(%)	三个最大离子数的平均值	最大离子数	最小离子数
岛状硅酸盐	7.7	26.5	28	3
环状硅酸盐	5.6	11.7	14	1.4
链状硅酸盐	4.0	6.4	23	0.7
层状硅酸盐	2.2	3.1	6	1.4
架状硅酸盐	0.9	1.2	2.4	0.04

虽然表 9-14 中各种岩石的硅酸盐矿物中替代磷的含量只是一个粗略的估计，但它却能表现出这些岩石中 P-Si 替代作用大小的顺序，并能清楚地说明侵入岩中绝大部分磷与替代作用无关。

比较一下造岩矿物构造中属于替代磷的数量是很有意义的。如果我们计算被 P 替代的 (Si、Al)O_4 四面体的数量时，会发现磷的平均含量虽然很低(在 ppm 范围内)，但其变

化却表明与 SiO_4 四面体组合的构造类型有关。可以设想硅氧四面体组合被压缩得愈紧，则磷替代硅的机会就愈少。表 9-15 中从孤立四面体构造到架状构造的硅酸盐，替代的磷离子数平均值下降是明显的，不仅平均值是这样，最大值也表现出同样的趋向。这说明硅酸盐矿物中四面体与磷离子之间，随着压缩程度的增加，其相反的效应有多么强烈。磷离子有较强的共价键，而硅离子则与之相反，这一点看来很重要，因为 SiO_4 四面体的组合压得愈紧，那么磷离子要调整它与 SiO_4 四面体的键合方向就愈困难。

当 P^{5+} 替代 Si^{4+} 时，还需要有电价的平衡，但由于磷替代硅的数量很少，因此要达到平衡实际上是不成问题的，因为经常存在有少量的铝和其它较低电价的元素可以去补偿它。

火成岩中磷的独立矿物除磷灰石外，还有少量其它的磷矿物，它们主要产于岩浆结晶作用主要阶段的晚期。这些矿物有含稀土的磷酸盐矿物：独居石($CePO_4$,)含 P_2O_5为26—30%，磷钇矿(YPO_4,)含 P_2O_5 为 29—35%。这两种矿物都是花岗岩，特别是伟晶花岗岩中的副矿物。

伟晶花岗岩和伟晶霞石正长岩中，常产出含 Li、Be、Al、Mn 的磷酸盐矿物：磷钠铍石 NaBe (PO_4)，磷铁锂矿 Li(Fe^{2+}, Mn^{2+})$_3$(PO_4)，氟磷铁锰矿 (Fe^{2+}, Mn^{2+})$_2$ (F, PO_4)，锂磷铝石 LiAl[(F,OH)PO_4]。后者是一种重要的锂矿石，其中含 P_2O_5 为 46—49%。

磷不但在地壳中是个含量丰富的元素，其丰度为 0.105%，而且在宇宙中也相当丰富。估计太阳系中磷的丰度为 1.27×10^4(以 Si ＝ 10^6 为标准)。在陨石的金属相及陨硫铁结核中，磷形成磷化物——陨磷铁镍石 (Fe, Ni, Co)$_3$P。陨硫铁中含 P 可多达 1.16%，而且陨磷铁镍石的稳定性取决于体系的还原电位，与大陆火成岩比较，只有在陨石的金属相和陨硫铁相中才能有这样低的还原电位。石陨石及岩石圈上部的火成岩富于氧，故磷在这里只能是 5 价离子，并形成磷酸根离子。

磷的丰度值表明，它是个亲铁元素，并有明显的亲氧性趋向。尽管磷在陨硫铁相中有很高的含量，但磷没有表现出任何强烈的亲硫性。

二、内生作用中磷的地球化学

在岩石圈上部磷是个亲氧元素。由于在岩石化学的分析中，P 与 Ti、Mn 一起是经常被测定的微量元素项目，因此从大多数岩石化学分析数据中，就能了解到火成岩中磷的含量。磷在火成岩中的含量虽然并不高，但它却有形成独立矿物——磷灰石的能力，这就为研究岩石中磷的地球化学提供了很大的方便。已知磷灰石中 P_2O_5 的含量是 41—42.5%，它是岩石中最常见的副矿物，估计火成岩中磷的绝大部分，甚至是 95% 以上都含于磷灰石中。

对比岩浆岩中磷的含量，据阿伦斯等人的资料，在不同岩石中有很大变化，磷的分布曲线表现为强烈不对称的正偏态分布。在岩浆岩中磷的算术平均值是随着岩石酸性程度的增加而下降，磷的含量以在玄武岩为最高，中性岩中磷的含量相对均匀，酸性岩中的磷则含量低而且不均匀。

将侵入岩与喷出岩中磷的含量相对比，则以喷出岩中磷的含量略低于侵入岩，这表明

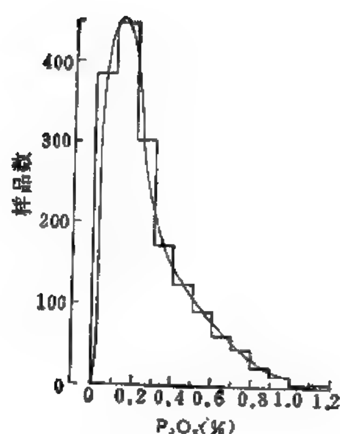


图 9-10 在 1812 个火成岩中 P_2O_5 的分布频率（据格米伦，1965）

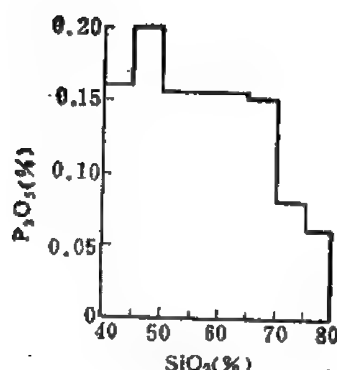


图 9-11 在 1812 个火成岩中 P_2O_5 与 SiO_2 含量的关系（据格米伦，1965）

在熔岩喷出时，去气作用使岩浆失去部分磷，并且随着岩浆中硅氧与硷的含量增加，侵入岩与喷出岩之间磷的含量差别会加大。

F. 伏格特（Vogt）曾指出，在岩浆结晶分异作用中，磷与钛有非常密切的关系。R. A. 戴里（Daly）计算钙硷性火成岩的平均化学成分时，发现磷与钛一样，明显集中在岩浆结晶作用的主要阶段的早期。磷与钛的化学性质虽然有很大差别，但却能互相共生在火成岩中，它们是元素对的一个很好例子。它们和锆与铪、镍与钴、锌与镉等元素对不同，这些元素对的地球化学共生与它们的化学相似性有关。而磷与钛唯一的共性是它们都有形成常见矿物的能力（如形成钛铁矿、榍石和磷灰石）。这些矿物往往在同一环境中从岩浆分离出来，因此使磷和钛的矿物经常出现在同一类型的岩石中，这与磷和钛的地球化学相似性有关，而与它们之间的化学性质无关。Ф. Л. 斯米尔诺夫（Смирнов）还指出，磷与金也有一定的共生关系。他研究了苏联各种矿床中 150 个磷灰石样品，结果各种磷灰石中都含有金，其含量是 1—35 毫克/吨，平均值为 10 毫克/吨。在阿尔丹的磷灰石矿床和札巴伊卡利的磷灰石钛磁铁矿床中，个别样品中金的含量可达 0.5 克/吨。

由于在硅酸盐系统中磷也具有亲铁性，而金主要是个亲铜元素，但也表现出一定的亲铁性，因此在一系列情况下，金与磷的共生系列极为相近（例如在磁铁矿、辉石、角闪石、黑云母中发现高含量的金时，它们最典型的共生矿物就是磷灰石。在雅库茨克的石英金矿脉中，发现有金与磷灰石的共生组合。在哈萨克斯坦一系列金矿床中则含有大量的磷灰石）。

A. E. 费尔斯曼根据 T. 伏格特的理论，提出了解释岩浆期和岩浆期后使磷灰石产生大量富集的三种作用：

1）早期结晶作用的富集：根据罗森布什-鲍文规则，即正常花岗岩的岩浆结晶作用顺序，磷灰石应集中在结晶作用的最早期，与之共生的矿物有锆石、磁铁矿、硫化矿物和暗色矿物。他认为瑞典的格连格斯伯格矿床无疑属于这一类，这种矿床一般很稀有。

2）早期结晶作用的产物经晚期重熔引起的富集：T. 伏格特给予了这一类型以特殊的意义。属于这类矿床有瑞典拉伯兰地区最大的基鲁纳矿。可以认为早期分离的磷灰石、铁矿石、富镁和钙的硅酸盐，不是集中在熔体的上部或接触带，而是下降到深处，在那里高

温条件的影响下，重新熔融为岩浆，使原有岩浆更富含这些元素。这种重熔作用意味着它们产生晚期的侵入与喷出时，导致磷灰石-磁铁矿的形成。

3）在钠质火成岩结晶顺序中，岩浆结晶作用晚期产生的磷灰石富集：钠质火成岩系列是暗色岩的分异系列。在富钠的岩浆中还含有 Fe^{3+}、Ti^{4+}、Zr^{4+} 的化合物。作为残余结晶作用的产物——磷与钙、铁、钛一样，富集作用发生在纯伟晶岩，甚至是伟晶气化地质相中。

根据有关磷灰石成因的大量实际资料，我们可以更深入地分析上述三种岩浆分离作用的可能性，并可得出以下几点经验规律：

1）磷的大量集中发生在基性岩及暗色岩中，而不是在酸性岩中。2）当分异作用时，磷进入暗色矿物及铁、钛的矿石中。3）当富含挥发组分的岩浆冷却时，磷易于向挥发分集中的方向迁移。4）当岩浆被分异为基性、酸性和硷性三种类型岩石时，磷主要进入到硷性岩中。

从地球化学观点看，上述内容中有两个相互矛盾的地方。一方面磷要进入基性岩中，也就是磷不会进入酸性岩（闪长岩或花岗岩）中。但另一方面磷又要参与到挥发组分中，而挥发组分又主要与花岗岩类的酸性残余岩浆有关。这就意味着对于磷的富集，需要这两种自然因素的组合，即暗色岩浆熔体与挥发分的组合，这种情况是极其稀有的，达到这种组合要求的例子有：1)富含挥发组分的基性岩，磷就集中在这种岩浆的气化产物中(如挪威辉长岩类型的矿床)。2）由于钠质火成岩作用，使磷自然地与挥发组分在一起，集中到残余产物中(希宾类型)。3)钙离子过剩的作用导致磷的沉淀，在岩浆与石灰岩接触时，这种作用最为典型。

B. B. 杜鲁札（Трузa）研究岩浆岩成因系列中磷的分布特点时，发现磷的行为随着岩石成分特点的不同发生有规律的变化。在富含 SiO_2 和 Al_2O_3 的岩石系列中，磷趋向于富集在相对富含 MgO、FeO 和 TiO_2，以及相对贫于 K_2O 和 SiO_2 的岩石变种中。在贫于 SiO_2 和 Al_2O_3 的岩石系列中，磷则相反地趋向于富集在贫 MgO 而富 K_2O 和 SiO_2 的岩石变种中。在中性岩中磷与其它元素没有表现出什么明显的变化关系。

磷是个挥发性元素，与岩浆作用比较，以气态形式迁移到热液阶段的磷数量不多，虽然在许多热液脉中发现有磷酸盐矿物，但很难决定这部分磷是来自岩浆还是围岩的淋滤。

三、表生作用中磷的地球化学

风化作用时，磷多半从矿物中被析出。风化溶液中可以有含硷金属的磷酸盐和被溶解的或胶体钙磷酸盐，其中一部分可立即产生钙磷酸盐的再沉淀，但大多数则被河水带入到海洋中。钙磷酸盐可溶于含 CO_2 或富含有机物的水中。某些磷似乎可来自原生水，N. N. 塔其弗（Tageeva）发现磷与砷可富含在与火山活动有关的水中，但一般地表水，除含苏打的湖水外，都是缺磷的水。据测定淡水中磷的含量不超过 5—10 毫克/升（磷酸盐)。兰卡玛认为：仍然有相当数量的磷可以悬浮物的形式带人海洋中，这种含有磷矿物极细的岩石粉末，相信就是南北极海中磷的一个重要的来源。

近年来的研究，发现磷还可以通过大气圈被带到海洋。据 F. G. 威廉（William）的

计算，通过大气圈每年从大陆带到海洋的磷为～100×10^{10}克/年，其中50%是从撒哈拉沙漠转移到大西洋（15—25°N之间），它带来的磷易溶于海水的估计有22×10^{10}克/年，这个数字占被河水带入海洋的可溶性磷的10%。

尽管磷酸盐能不断地被带到海水中，但海水中磷的含量仍然很低。因为磷不断地被从海水中析出，一部分磷显然为有机体所吸收，所以磷在海水中的分布，明显地受到有机体营力的控制，但无机作用对于磷从海水中析出亦起到一定的作用。与深层水比较，海水上层磷的含量是相当低的，其原因在于磷酸盐已被海相有机物吸收。此外 R. S. 台爱兹认为：很可能在几百米深的海水中，基本上已为 $Ca_3(PO_4)_2$ 所饱和，如果这是确实的话，那么就有相当于每年被河流带入海洋这样多数量的磷被沉淀下来。因为磷酸盐的饱和点是取决于pH值、生物和物理化学条件的变化，所以它能影响磷酸盐离子的浓度，结果使磷酸盐产生溶解或沉淀。由于磷酸盐和碳酸盐在一定的酸硷度条件下，它们的溶解度曲线很近似，差不多近于平行，只是磷酸盐的溶解度略低于碳酸盐。当海水同时为钙离子、碳酸根离子和磷酸根离子饱和时，pH值的增加可使碳酸盐和磷酸盐产生共同沉淀。

在海底磷酸盐的沉淀是比较常见的。在一些浅海区域内经常发现有丰富的磷酸盐结核，它多半是从胶体悬浮溶液中通过无机沉淀作用形成的。在缺氧的停滞水中，即使没有吸收磷的有机体，亦可使磷产生富集，这时可产生磷结核和连续的含磷层状沉积。

磷酸盐结核中磷的含量是比较高的，胶磷矿是结核的主要成分。美国加利福尼亚州南部海岸的附近所产的磷酸盐结核中，$Ca_3(PO_4)_2$ 的平均含量为67%，氟的含量为2.47—3.36%。

海相的磷灰岩沉积是最有经济价值的一种磷矿床，这种磷灰岩广泛分布在北非的摩洛哥、美国西部、我国的西南地区。磷灰岩中所含的磷灰石以碳酸磷灰石为主，其次有羟磷灰石和氟磷灰石。磷灰岩中的各种磷灰石是结晶质的均匀混合物，胶磷矿经常用作这种混合物的名称，这类似于把铁的氧化物和氢氧化物混合物叫做褐铁矿一样。关于碳酸磷灰石中的 CO_3^{2-} 有人认为它是磷灰石构造的一部分，所以，称这种碳酸磷灰石是磷灰石的一个变种，而不是 $CaCO_3$ 和氟磷灰石的混合物。目前的意见认为碳酸磷灰石中的磷绝大部分开始是由海相有机物光合作用收集起来的，有机物的死亡使磷集中到海底。当有机物分解时，大部分磷被留在沉积物中成为有效磷，有机物分解出的氨会使pH值增加，从而加快了磷酸盐与周围石灰岩物质交换的速度，使磷酸盐产生相对的富集。目前还没有一个定量的计算能估计出由有机碎屑带来的磷有多少，当碳酸盐暴露在富含 PO_4^{3-} 的海水中又能吸收多少(无机的)磷。

表生作用中还有一部分磷形成鸟粪层的堆积，这是海鸟的排泄物及其遗体所组成的堆积物，它主要分布在太平洋的岛屿和贸易风带内的各个地方。鸟粪层的成分稳定，是由若干硝酸盐、磷酸盐、草酸盐和尿素的矿物所组成。鸟粪形成后，由于淋滤和细菌作用，因此使其中大部分物质被带走，只有部分难溶物质残留在鸟粪层中。在鸟粪石中发现的矿物有：三斜磷钙石 $CaH[PO_4]$、粪石 $(NH_4)Mg[PO_4]\cdot6H_2O$、磷钠铵石和草酸铁矿、草酸铵石。

因为磷和磷的化合物是活有机体中的常见组分，在植物内磷富集在新陈代谢速度高的生长部分和种子中。所以植物中磷的含量也会随着生长周期而发生变化，在春天时磷的含量高于秋天。

表 9-16 植物中不同部分的磷含量 (ppm)

(据埃克曼,戈伊曼)

	松树	栓树	山毛榉
树根:			
木质	77	—	170
皮	330	—	220
树干:			
木质	47	49	110
皮	300	350	650
树枝(直径1—7厘米)			
木质	50	—	220
皮	620	140	700
细枝(直径1厘米)			
木质	240	—	700
皮	620	—	—
针叶,叶	1,100	1,300	1,300
芽	—	—	2,300

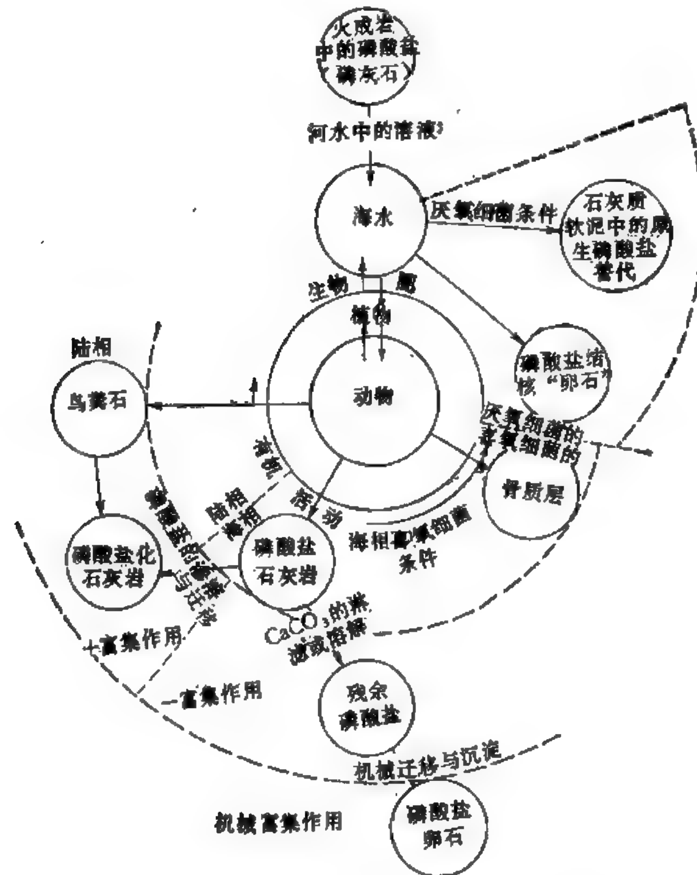


图 9-12 磷的循环图解(据佩蒂约翰, 1957)

在动物中磷的含量则随着其种类、年龄、组织类型而变;一般的高级动物比低级动物富含磷。海相有机体常从海水中吸取磷进入自己的骨骼中。对含磷腕足类的分析表明:

它的骨骼中含 $Ca_3(PO_4)_2$ 达到 75.17%，但在钙质骨骼中磷的含量则低得多。据 F. W. 克拉克的资料，作为磷酸盐沉积物的来源，脊椎动物的骨骼比无脊椎动物的遗体重要得多。

在煤及植物化石遗体中的磷包括有机和无机两部分：无机磷大多含于沉积矿物（例如氟磷灰石中），据蒙克霍斯（Monkhouse）的资料，英国煤中含无机磷为 0.001—0.1%。

应当指出：由于磷是控制植物产量的营养物质，因此在磷的地球化学循环中，它被带出的多少往往要影响到碳和氮循环的行为，通过这又影响到氧和硫的循环，这种循环的相互作用主要发生在海洋中。

四、变质作用中磷的地球化学

已知磷在变质岩中的分布有随着岩石变质程度增加而上升的趋向。

表 9-17　常见变质岩中磷的推测平均值 [P_2O_5(%)]
（据科勒廷，1978）

页岩	0.16
千枚岩	0.17
片岩	0.22
片麻岩	0.22
变玄武岩	0.31
绿泥石-角闪石片岩	0.38
角闪岩	0.30

表 9-18　在混合岩中淡色体与暗色体之间磷的分布

母　岩	深熔淡色体	暗色残余体	资料来源
角闪岩(6) 0.01% 磷灰石*	闪长岩 0.087% 磷灰石*	富黑云母岩石 0.007% 磷灰石*	比施，1966
黑云母角闪石片麻岩（12+4） 0.10% 磷灰石* 0.15% 磷灰石*	闪长岩 0.03% 磷灰石*	富黑云母岩石(7) 0.16% 磷灰石*	比施，1966
黑云母斜长石片麻岩 0.22% P_2O_5	花岗岩(变熔体) 0.19% P_2O_5 伟晶岩(变熔体) 0.02% P_2O_5	富黑云母边缘带 0.5% P_2O_5	米纳特，1968
	淡色体 0.11% P_2O_5	Paleosome 0.76% P_2O_5	胡弗，1975
	淡色体 0.16% P_2O_5	片状均质体 0.27% P_2O_5	胡弗，1975
	花岗岩中的星云异离体 0.03% P_2O_5	花岗岩中片状异离体 0.10% P_2O_5	胡弗，1975

注：磷灰石* 表示磷灰石所占的体积%。

变质反应的平衡明显地要受岩石粒间溶液相中活动组分的影响。在柯尔仁斯基（1955）提出的变质作用的元素地球化学活动性平均顺序中，磷的活动性是比较低的，其活动性比 CO_2、S、SO_3、Cl、F 和 SiO_2 都低。变质作用时，控制磷行为的最重要的一个因

素是磷灰石粒间溶液中的溶解度。磷灰石在硷性和中性溶液中溶解度比在酸性溶液中低得多。

由于区域变质作用基本上是一种等化学作用，因此磷能移动的距离极为有限。在变质岩与未变质岩石之间磷的含量应当差别不大，但因变质作用使岩石失去 H_2O 和 CO_2，故变质岩中磷的含量仍然相对地有所增加。如比肖普（Bishop, 1972）指出：在新西兰的变质岩，从葡萄石-绿纤石到绿纤石-阳起石和到绿片岩相的前进变质作用中，磷含量增加的顺序分别为 P_2O_5 0.20%、0.22% 和 0.23%。在混合岩中磷的分布如表 9-18 所示，以在淡色体中比黑色残余体磷的含量低。

第五节 氧

氧位于元素周期表的第二周期第六族中，与硫、硒、碲同属一族，它在游离状态有三种存在形式：O_2、O_3 及 O_4，最普通为 O_2。

一、氧的地球化学特征

氧的地球化学参数如表 9-19。

表 9-19 氧的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子容积（克/升(气)）	熔点（℃）	沸点（℃）	电子构型	电负性	地壳丰度（ppm）
O	8	16.00	14.0	1.429(0°)	−218.4	−183.0	$2s^22p^4$	3.5	464000
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径（Å）	离子半径[Å（6配位)]	电离势（电子伏特）	还原电位（伏特）			离子电位	EK 值
2−，0	—	0.604	1.32(−2) 0.09(+6)	13.614	$O_2 + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O$，1.229			−1.51(−2)	1.55(−2)

因为自然界中氧趋向于形成阴离子，也就是增加它的外层电子，所以氧在地壳中实际所占的体积要比其原子克拉克值（53.30%）还大。氧的化学性质活泼，具有稳定的 4 *q* 型原子核，它能与绝大多数其它元素化合成稳定的化合物。

比较氧和硫的结晶化学性质(电离势及离子半径)可知，由于氧的第 1 价电子的电负性（I_1+E_1）较硫大，但第 2 价电子的电负性较小，因此氧明显地较硫趋向形成一个电价(电荷)和一个键价(共价)状态的 O^{1-}。相反硫易形成 2-价状态的 S^{2-}，因此氧常呈离子键又呈共价键的复杂氧化物出现，而硫常以简单硫化物出现。

此外，由于氧的离子半径（1.32 Å）较硫（1.72 Å）小，因此氧趋向于离子状态较硫强，氧趋向形成离子键，硫成共价键。

在自然界中氧主要以化合物形式存在，只有极少量自由氧存在于大气圈中。由于氧具活泼的化学性能，因此很易与其它元素化合形成简单氧化物或含氧盐矿物。在地壳中与氧化合的元素达 60 多种，主要有 Si、Al、Fe、Na、K、Ca、Mg 等，所组成的氧化物或硅酸盐矿物在地壳中广泛分布，除卤化物、硫化物外，氧是差不多所有矿物中的重要成

分。氧与硅、铝结合成 Si-O 和 Al-O 聚合网，成为形成大多数矿物的基础。

在岩石圈中氧主要分布在造岩矿物（如镁铝榴石、辉石、角闪石、云母、长石及石英）中，氧的含量变化在 27.64—55.77% 之间，随着矿物密度的减少而增加（表 9-20），在每一矿物族中，氧的含量增加时，则 Fe/Mg 比值下降。

表 9-20　某些造岩矿物中氧的含量与密度的关系

矿　物	氧含量(%)	密度	矿物	氧含量(%)	密度
磁铁矿	27.64	5.70	滑石	50.61	2.79
赤铁矿	30.06	5.27	金云母	46.01	2.79
铁铝石榴石	38.57	4.32	钙长石	46.02	2.76
蓝晶石	49.37	3.67	钠长石	46.02	2.76
铁闪石	38.30	3.60	方解石	47.99	2.71
镁铝石榴石	47.62	3.56	石英	53.25	2.65
镁铁辉石	38.70	3.55	钾长石	45.99	2.56
黝帘石	45.79	3.37	三水铝石	61.54	2.44
铁云母	37.51	3.32	石膏	55.77	2.32
顽火辉石	44.34	3.28			
直闪石	49.11	2.85			
白云母	48.2	2.83			

由于氧除以独立矿物存在外，按离子半径大小与氟原子（1.25 Å）相近，因此在某些矿物晶格中（如在磷灰石中氟和氧可产生类质同象置换）。此外（OH^{1-}）的半径为 1.3—1.5 Å，可与氧的位置产生置换。

自然界中氧有三个稳定同位素，它们在大洋水中的相对丰度为 O^{16}——99.763%，O^{17}——0.0372%，O^{18}——0.1995%。

因 O^{16} 与 O^{18} 的丰度较高，且质量差别较大，故在氧的同位素地球化学研究中，通常测定的都是 O^{18}/O^{16} 比值，该比值在自然界的变化范围约为 10%，这种变化是由于动力分馏和平衡分馏所引起。目前常用它相对于标准的千分差 δO^{18}‰ 来表示自然界中氧同位素的变化，并用于研究岩石及矿床的成因。国际上通用的氧同位素标准是"标准平均海洋水（SMOW），"美国国家标准局 NBS-1 号水样，对 SMOW 标准作如下定义：

$$O^{18}/O^{16}(SMOW) = 1.008(O^{18}/O^{16})NBS\text{-}1。$$

岩浆岩中氧同位素的资料积累较多，在正常的岩浆岩中超基性岩 O^{18} 的含量最低，而且变化范围较窄（如玄武岩中 δO^{18} 为+5.6—7.6‰），表明这些岩石形成的环境比较一致。从基性到酸性岩 O^{18} 含量依次增加，酸性岩的 O^{18} 含量分布范围比其它类型岩石宽得多，表明生成环境多样化。此外在氧同位素达到平衡的共生矿物集合体中，石英是富 O^{18} 的矿物，磁铁矿和赤铁矿是贫 O^{18} 的矿物，因而根据石英-磁铁矿矿物对的氧同位素分馏可以进行地质研究。

有关不同类型岩石中及自然界氧同位素的变化见图（图 9-13、9-14）。

氧的宇宙丰度，据马逊等人利用氧原子/硅原子比较得出，氧的宇宙丰度为 21.5，太阳大气圈中为 29，数值较地球的 3.5 高。月面的 3.1 则与地球相近。据阿仑斯统计氧原子个数的对数值，在太阳系及太阳大气圈中均为 8.96，宇宙射线中为 9.3，其它猎户星云为 8.6，织女星座为 8.87，可见宇宙中氧的含量很相近。

据马逊等人对陨石中氧的含量统计，平均含量为 33.0—34.6%，比地壳中氧的平均含量（47%）低。不同类型陨石中氧的含量不同，球粒陨石中含量变化在 31.4—42.4% 之间，比无球粒陨石低（42.2—48%）。陨石中氧的含量随铁的含量增加而减少。碳质球粒陨石中氧的含量达 42.4%，较其它陨石含量为高(表 9-21)。

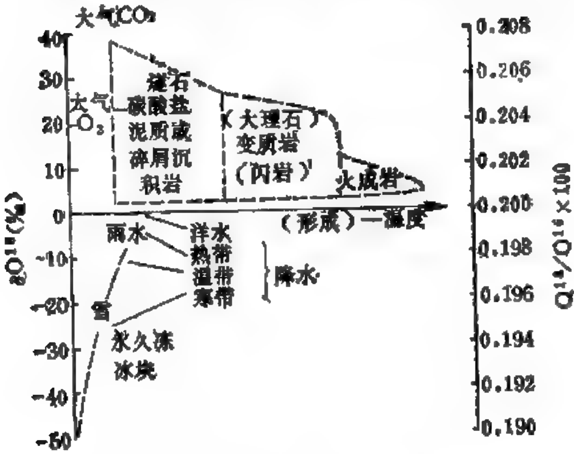


图 9-13 氧同位素在自然界中的变化

氧在地球各层圈中广泛地分布，它在其中的含量仅次于铁，在地球上部主要集中在岩石圈，占 89.5%，水圈占 10%，大气圈仅占 0.01%。而氧在各层圈中的含量分别为：岩石圈中为 47.2%，水圈中为 85.89%，大气圈中为 23.01%。氧在地壳中的重量

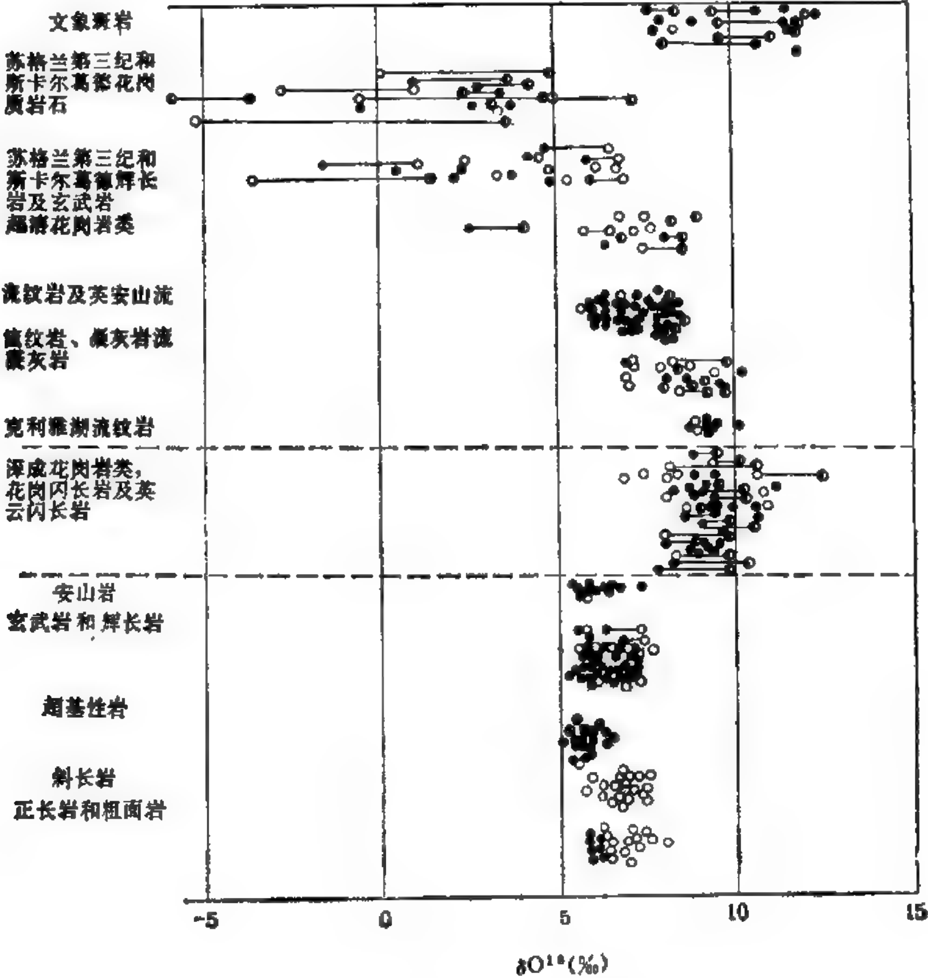


图 9-14 世界各地火成岩及矿物的氧同位素组成

实心圆——全岩；空心圆——长石；半实心圆——石英；方块——辉石；δO^{18} 的标准为 SMOW

克拉克值据不同作者计算为46—49.52%，原子克拉克值为53.3%。全球氧的含量达156121×10^{22}克，约占全球重量的26.1%。

表9-21 陨石中氧及金属铁的含量(%)

a）球粒陨石

元素	顽火辉石球粒陨石(Ce)	橄榄石古铜辉石球粒陨石(Cb)	橄榄石紫苏辉石球粒陨石(Ch)	辉石斜长石球粒陨石(Cp)	碳质球粒陨石(Cc)
O_2	31.4	33.5	36.7	35.6	42.4
Fe	23.7	15.2	6.3	4.0	0

b）陨石平均

元素	辉石斜长石无球粒陨石(Ap)	紫苏辉石无球粒陨石(Ah)	斜长石陨石(P)	碳质陨石(C)
O_2	42.4	43.6	19.4	34.0
Fe	0.9	0.8	48	11.2

c）陨石物质平均

元素	戈尔德施密特	列文	马逊
O_2	32.3	34.6	33.0
Fe	28.8	25.6	28.6

二、内生作用中氧的地球化学

内生作用中氧大部分呈化合物状态，并参与许多地球化学作用，形成一系列氧化物。岩浆作用中氧起着十分重要的作用，在不同类型侵入岩中氧的含量变化在40—50%之间(表9-22)。巴尔德华尔特(1955)提出，岩石中氧的含量与SiO_2含量成正比关系(图9-15)，可按下式计算：

$$O_2\% = 0.194SiO_2 + 35.0。$$

从表9-22可以看出，从基性岩到酸性岩中SiO_2含量的增加，氧的含量亦规律地升高。在岩浆的演化过程中，从早期到晚期的氧化作用增加，这是由于挥发物质及残余物质的富集。与低价铁的氧化形成大量磁铁矿(Fe_3O_4)。这种氧化作用的变化适用于低铁硅酸盐(如铁橄榄石)的形成。此外氧还能使硫化铁转变成氧化物和硫化氢，并使铜镍与铂金属元素集中在残余硫化物中。

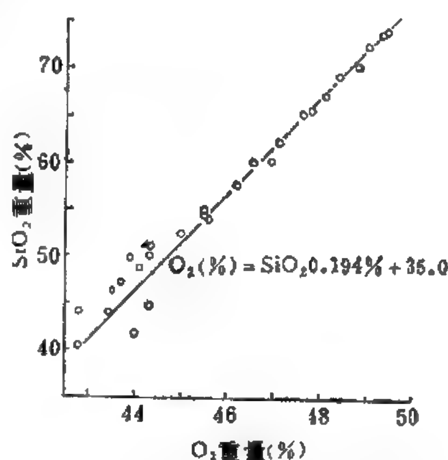


图9-15 火成岩中氧和硅含量的关系

奥斯本及罗德(1960)曾经指出，岩浆早期的结晶作用(高fO_2)导致富硅的残余液

表 9-22 侵入岩中的硅及氧平均含量的计算(%)

岩石类型	SiO_2	O_2	岩石类型	SiO_2	O_2
22 个流纹岩	74.2	49.4	137 个拉斑玄武岩	51.3	44.2
72 个花岗岩	72.5	49.0	43 个高原玄武岩	49.7	43.9
546 个花岗岩	70.8	48.8	镁铁质侵入岩	48.6	44.9
137 个闪长岩	67.2	48.1	橄榄玄武岩	47.0	43.7
深成岩平均	65.1	47.6	2 个橄榄岩	44.6	44.3
87 个安山岩	60.3	46.9	10 个纯橄榄岩	41.7	44.0
70 个闪长岩	57.6	46.2	9 个纯橄榄岩	40.4	42.8
635 个中性侵入岩	54.9	45.5	182 个超基性侵入岩	44.0	42.8

体，而晚期分离（低 fO_2）产生富铁残余液体。即岩浆结晶分异过程的氧逸度（fO_2）大小及温度的变化，对矿物组合的形成起着重要的作用，故常用氧逸度（fO_2）-温度（T）图来了解内生作用的矿物形成及共生组合的关系。图 9-16 是表示铁镁硅酸盐作用的一个模式，在此作用中低 fO_2 部位导致硅酸盐中铁的富集，而氧化条件则产生富镁硅酸盐和氧化矿物，即在不同 fO_2 及温度范围内形成不同矿物组合。

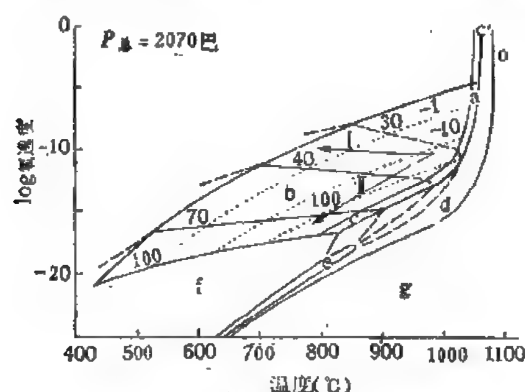


图 9-16 总压（$H_2 + H_2O$）为 2070 巴条件下，作为 fO_2 及温度函数的黑云母的稳定性与橄榄石（辉石）准稳定性的对比

(a)——黑云母-透长石-赤铁矿-(气体)；(b)——黑云母-透长石-磁铁矿；(c)——黑云母-白榴石-橄榄石-磁铁矿（c′——赤铁矿）；(d)——黑云母-六方钾霞石-白榴石-橄榄石；(e)——黑云母-白榴石-橄榄石。实线和虚线表示已知黑云母（Fe/Fe + Mg×100）的稳定性；点线表示橄榄石

岩浆作用过程中的氧化作用与侵入体的深度有关。某些深成岩(如辉长岩)中能保存低价铁，即表示氧化作用不强，具备形成富低铁橄榄石成分的许多岩石变种的条件（如岩浆中含大量磁铁矿的物质，则表明岩浆中氧逸度较高，岩浆已受过相当高的氧化作用)。随着岩浆的分异，温度下降，水及 CO_2 等挥发成分不断增加，到晚期产生岩浆岩中石英含量的增加，低价铁氧化作用亦加强。

由于岩浆直接喷出地表，与空气的游离氧接触时，氧化作用就会加强，因此喷出岩中的矿物经受强烈氧化作用，低价铁可以成高价铁［如橄榄石中低价铁氧化成铁镁矿（$MgFe_2O_4$)］。

热液作用中氧起着重要的作用，随着氧的含量变化可以形成不同的含矿带。氧的含量变化直接影响到硫的价态，由 $S^{2-} \longrightarrow [S_2]^{2-} \longrightarrow S^0 \longrightarrow S^{4+} \longrightarrow S^{6+}$。此外，对一些变价元素(如 Fe、Mn) 均产生很大影响。热液作用过程可以使某些元素（如铁）因氧化价态升高而沉淀，另一些则在高价时溶解度增加(如铀)。

当热液由深处上升时，氧含量增加，介质的氧化电位亦增加。在不同氧化还原电位的条件下，可以形成不同的矿物共生组合，经常可以看到高氧化物转化为低氧化物——赤铁矿的穆磁铁矿化或低氧化物转化为高氧化物——磁铁矿的假象赤铁矿化，一般在热液晚期氧的含量增加，形成较多氧化物。

热液所经过的围岩其性质对矿物形成起着重要作用，因为铁矿物的氧化程度受到围

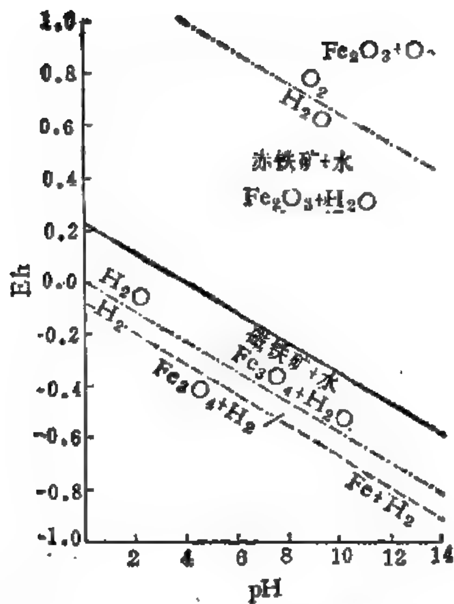


图 9-17 在 25℃ 和一个大气压条件下，Eh-pH 图中铁的氧化物稳定范围

虚线表示在暂时稳定水的情况下，磁铁矿的较低稳定极限

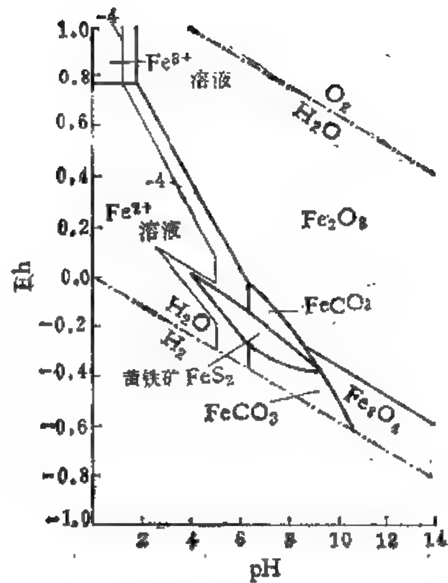


图 9-18 在 25℃ 和一个大气压的总压条件下，铁的氧化物、硫化物和碳酸盐在水中的稳定关系曲线（据加勒尔斯和奇里斯特，1965）

溶解硫的总量 $=10^{-6}$；被溶解碳酸盐的总量 $=10^{0}$；轮廓线是活性铁总量 $=10^{-4}$ 时的形状；实线外形是活性铁 $=10^{-6}$ 时的形状

岩性质的影响。矿脉穿过强氧化的岩石（花岗岩、砂岩），一般为含赤铁矿的高价铁矿物；当穿过千枚岩和云母片岩，则以铁白云石 $Ca(Mg, Fe)[CO_3]_2$ 为主的低价铁矿物产出。

三、表生作用中氧的地球化学

表生地球化学中游离氧起着非常重要的作用。据统计，在地表每平方厘米可吸收 0.256—0.544 公斤自由氧，在大气中游离氧可达 115×10^{15} 吨，呈溶解状态分布于水圈中的氧达 115×10^{13} 吨，少量渗透在岩石中，氧能与自然界一切有机及无机物质产生化学作用。

在岩石风化过程中，由于氧可使低价离子氧化成高价离子（如 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}），因此 Fe_2O_3/FeO 比值增加。此外有 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 络阴离子形成。Mn^{2+} 可氧化成 MnO_2 等。3 价铁的氢氧化物及氧化物的沉淀作用，4 价锰氢氧化物和氧化物的沉淀作用，是由于氧化作用使第一离子电位增加（如铁由 2.4 增加到 4.8），因此氢氧化铁从原来含碳酸氢铁溶液中沉淀出来。另一个因素是由于溶液中氢离子浓度，2 价铁与 3 价锰在碱性溶液内较在酸性溶液中更易为空气氧化。因此风化作用过程往往使岩石中元素产生分离，易于溶解的元素产生迁移（如 Na、K、Ca、Mg、U、Cu 等），而难溶解的元素则在风化壳中积聚（如 Fe、Mn）。硫化矿床风化时，铁与铜产生分离，铁集中于铁帽，而铜则下降到氧化还原带中积聚。

表生作用中可以用 Eh 代替 fO_2，以及 pH 条件的变化来研究风化作用过程中矿物的

稳定状态，如图 9-15 表示在 25℃，一个大气压下氧化铁的稳定范围，磁铁矿是在 Eh 较低的条件下稳定。图 9-17 是在 25℃ 和一个大气压条件下，碳酸盐、硫化物、氧化铁的稳定关系。

氧在水中的溶解度受溶液中氯的含量及温度的影响。天然水中氧的溶解度与氯‰及温度成反比关系，氧的含量由零到饱和状态，常因时间、空间的不同而发生变化，同时生物作用及化学变化

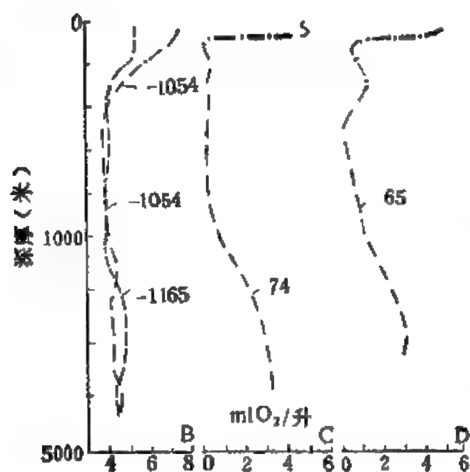


图 9-19 溶解在海水中氧的典型垂直剖面（据瑞茄德，1957）

B-南极考察站 1054，1932.12.3，50°07.8′S，35°48.6′N；Subantarctic 考察站 1165，1932.2.24，41°00′s.，09°30′E；

C-东太平洋热带 Albatross 考察站 74，1947.9.22，11°39′N.，114°15′W；

D-东太平洋热带 Albatross 考察站 65，1947.9.16，6°21′N.，103°42′W

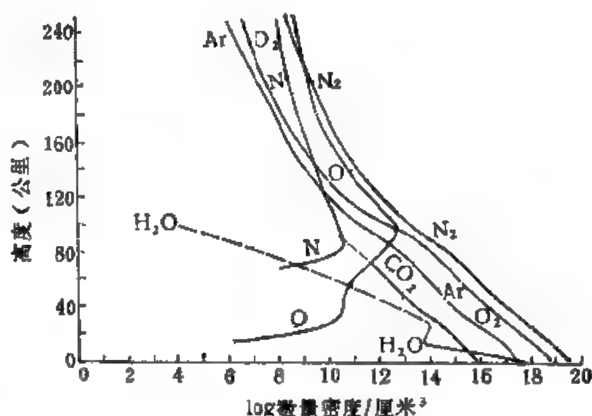
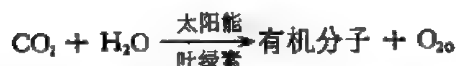


图 9-20 大气的组分（据地球物理手册 U. S. Air Force, New York, 1960）

过程对氧的溶解度也发生影响。据不同海水中氧的含量估计，变化在 1—8 毫升/升，常以海面的含量较高（图 9-19）。在湖水中氧的含量较高，达 0—22 毫升/升，一般在 4 米深的范围内含量较高。

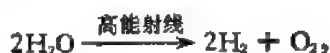
在大气中氧的含量达 20.94%，但不同的高度氧的含量发生明显变化。随着高度的增加，氧的含量与其它气体 Ar、N_2、CO_2 含量依次下降（图 9-20）。

氧在地球中是生命过程所必需的，在呼吸过程中所产生的不是自由氧就是 CO_2 和 H_2O，氧一方面被物质的氧化、呼吸、腐烂及水溶解所消耗；另一方面通过植物光合作用可以产生氧：



$$CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{叶绿素}]{\text{太阳能}} \text{有机分子} + O_2。$$

在大气中由高能射线与水气相互作用，通过光分解及光合作用可得到自由 H_2 和 O_2。



$$2H_2O \xrightarrow{\text{高能射线}} 2H_2 + O_2，$$

这样大气中的氧得到补给并可维持一定的含量，由自然界的各种化学作用使氧获得循环与平衡，如图 9-21，9-22。

沉积岩中氧的含量变化很大，可由煤为零到冰中氧的含量达 89%（重量），大多数岩石中氧的含量变化在 40—53%，较纯石英岩中达 53%，砂岩中达 51%，页岩中为 48.5%，纯灰岩中为 48%（方解石）及 52%（白云石）粘土近于 48%。

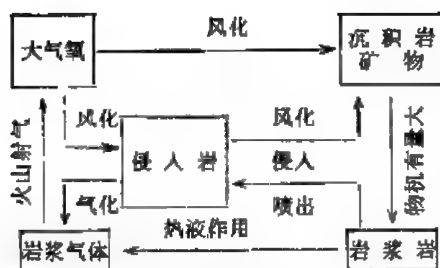


图 9-21 氧的侵入循环(据戴维，1964)

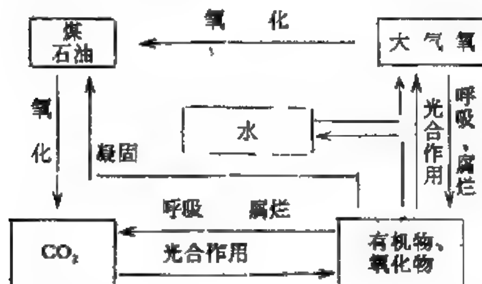


图 9-22 氧的有机循环(戴维，1964)

四、变质作用中氧的地球化学

普通变质岩中氧的含量变化在 40—50% 之间，石英岩中为 50.2%，片麻岩、片岩中为 48.8—49.3%，板岩中为 47.4—48.2%，千枚岩中为 47.4—47.9%，角闪岩中为 44.2—44.4%，榴辉岩中为 43.8%。

不同类型岩石产生变质时，物理化学状态变化很大，变质作用往往导致还原作用的产生，特别是一些高度变质作用，氧的丰度很低。同时由于 H_2O 的分解可以产生H效应，相似于 CO 迁移与 CO_2 关系，$P_{气} = P_{CO_2} + P_{CO}$，因此，产生变质作用时，矿物的稳定性也是受 fO_2 和温度来决定，如图 9-23 中纯水曲线与磁铁矿范围的交点，仅仅是在 1050℃ 高温条件下存在。自然铁是在氧分压十分低的条件下存在。当变质作用有侵入岩体参与，且具有比直接由沉积岩形成的变质岩有更高的 H_2/H_2O 比值时，使变质作用具有一个较强烈的还原环境，因此可以形成石墨。整个变质作用是在 fO_2 十分低的条件下进行。另一方面在一些富氧岩石中 fO_2 较高，产生变质时保存有高的 fO_2，可以形成赤铁矿-磁铁矿组合，当 fO_2 比上述组合更高时，可以在变质作用中形成锰矿。

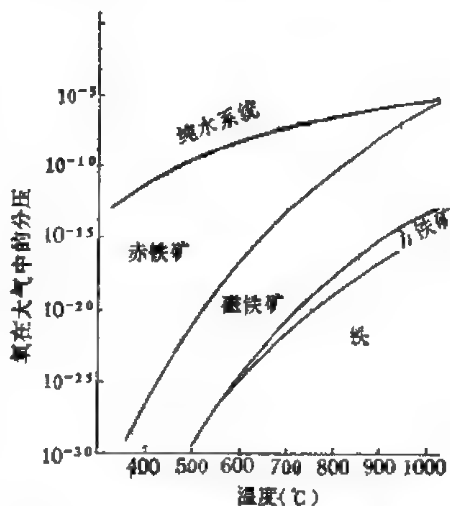


图 9-23 大部分液态水合物的氧逸度与氧化铁逸度的对比

第六节　硫

硫在很早以前就被人们所利用。它在周期表上位于第三周期第六族，与该族氧、硒、碲等组成一个典型的半金属元素组。该族元素半金属性质从上到下渐增，硫是典型的半金属元素，碲具较明显的金属性。

一、硫的地球化学特征

硫的主要地球化学参数如表 9-23。

表 9-23　硫的地球化学参数表

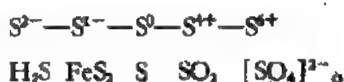
元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
S	16	32.06	15.5	2.07	112.8	444.6	$3s^23p^4$	2.6	260
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位（伏特）			离子电位	EK 值
2-,0,(3+),4+,(5+),6+	1.03	0.944	1.84(-2) 0.30(+6)	10.357	$s \to s^{2-}$, -0.508			-1.09(-2) 20(+6)	1.15(-2)

硫化物在自然界广泛分布，其数量仅次于氧化物，占第二位。与硫相化合的元素大部分处于周期表右方，称亲硫元素。与硫化合成各种化合物的元素有 40 多种，据维尔纳茨基估计，含硫化合物的总重量约占地壳总重量的 0.15%，并且这些化合物中的金属以铁为主，其中与硫成标准化合物的有 Zn、Pb、Cu、Ag、Sb、Bi、Ni、Co、Mo、Hg 等。氢与硫化合对金属硫化物形成起着重要作用，硫与重金属具有显著的亲和力，所以形成的化合物多不溶于水，而与轻金属（Na、K、Mg、Ca 等）所形成的类似化合物能溶解于水。

在地壳中含硫矿物与硅酸盐、碳酸盐及氧化物类相比是较少的，可细分为二组，包括复硫盐类的硫化物及硫酸盐类。按惯例，硫化物可以用通常的化学式 AmXp 表示，式中 X——S 原子，A——过渡金属原子。复硫盐类可用 AmBnXp 表示。B——As、Sb、Bi、Sn 等。

因硫的离子半径（1.84 Å）比氧离子半径（1.32 Å）大，故核对外层电子联系弱，变形能力强，常成共价键，由于硫的负电性较低，因此较大的原子容，能使它趋向于形成原子化合物。

硫在不同的氧化条件下呈不同价态与其它元素化合，随着氧化程度的增强，硫的变化规律为：



$$S^{2-}—S^{1-}—S^{0}—S^{4+}—S^{6+}$$

$$H_2S\quad FeS_2\quad S\quad SO_2\quad [SO_4]^{2-}。$$

硫在自然界的存在形式与介质的氧化还原电位的高低有密切关系，下面按氧化电位的增高来讨论硫化合物的价态。

1）S^{2-} 主要在还原条件下，由 H_2S 电解所产生，在强还原环境下稳定，可与许多金属离子结合成硫化物[如磁黄铁矿（$Fe_{1-x}S$），闪锌矿（ZnS），方铅矿（PbS），辰砂（HgS），辉铜矿（Cu_2S）]。上述矿物的稳定范围相当广（如磁黄铁矿，辉钼矿可从还原到氧化环境中存在）。

2）$[S_2]^{2-}$ 是由二个带1价负电荷的硫离子组成，S-S 离子的间距为 2.1 Å，当硫离子结成对时，因发生共价键，每个原子需给出一电子，故 $[S_2]^{2-}$ 较 S^{2-} 的氧化程度高，形成的硫化物有黄铁矿 FeS_2，白铁矿 FeS_2，方辉镍矿 NiS_2 等。

3）$[S^0]$ 是中性成分子状态的硫，它存在于溶液中，一般不参与溶液中的离子反应，当大量的磁黄铁矿氧化而形成磁铁矿时，可产生自然硫 S^0（$2FeS + 2O_2 = Fe_3O_4 + 2S$）。一般自然硫在热液矿床中少见，在火山地区则较常见。

4）$[S^{4+}]$ 多呈 SO_2，是在较高的氧化条件下的产物，常在近地表条件下形成（如磁黄铁矿氧化：$3FeS + SO_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2$）。在氧化环境下，水溶液中的 SO_2 可以形成不稳定的亚硫酸：



$$H_2O + SO_2 \rightleftharpoons H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + SO_3^{2-},$$

SO_3 只是在很短的时间范围内形成，它的不稳定容易进一步氧化成硫酸 H_2SO_4。此外火山作用过程中，含硫气体大量喷发，其中也含有 SO_2。

5）$[S^{6+}]$ 是 S^{4+} 更进一步氧化的产物，即在 O_2 更充足的条件下，$[SO_3]^{2-}$ 氧化形成 $[SO_4]^{2-}$。当溶液中出现 SO_4^{2-} 时，会使溶液变为酸性，对围岩发生强烈的侵蚀作用，而使其中的 K、Na、Ca、Mg、Sr、Ba 等析出并形成硫酸盐（如重晶石 $BaSO_4$，天青石 $SrSO_4$，硬石膏 $CaSO_4$ 等）。上述矿物常在近地表的热液矿床中发现。

硫在一定的自然条件下，可以呈硫化物、硫氢化物的络阴离子进行迁移，当介质条件（温度或酸碱度等）变化时，络合物分解形成硫化物沉淀。不同价态的硫化物可以在不同 Eh 和 pH 条件下形成（图 9-24）。硫除形成独立矿物外，还可以类质同象方式分散在硒、碲矿物中，或在磷酸盐矿物中，产生 SO_4 与 PO_4 的置换。少部分硫可以在矿物气液相包裹体中存在。

硫有四个稳定同位素，S^{32}、S^{33}、S^{34} 和 S^{36}，它们的相对丰度是：S^{32}——95.1%，S^{33}——0.74%，S^{34}——4.2%，S^{36}——0.016%。由于 S^{36}、S^{36} 的含量较低，其变化不易测定，因此常用 S^{32}/S^{34} 比值的变化研究一系列地质作用。并用与标准千分差 δS^{34} 值来表示，国际上通用的标准为迪亚布洛峡谷铁陨石之陨硫铁（CDT）。

据现有数据可以把自然界不同地质体中，硫同位素组成的变化范围示于图 9-25，从图中可见陨石中硫的同位素成分最稳定，δS^{34} 的变化范围很小，不超过 0—2.5‰。球粒陨石中 δS^{34} 变化在 0.5—2.1‰，无球粒陨石中为 − 0.76—0.2‰，铁陨石中为 + 0.1—+0.3‰。

月岩（阿波罗-11、12、14 样品）的玄武岩中，δS^{34} 为 − 0.2—1.4‰，角砾岩中为 +3.5— + 3.6‰，月壤中为 + 3.5— + 9.7‰。由于陨石硫的同位素组成比地球物质中的均匀，因此研究者常用陨石中硫的 δS^{34} 代表地幔物质同位素组成的初始值，各种自然作用中同位素分馏的发生就以这个初始值为起点。

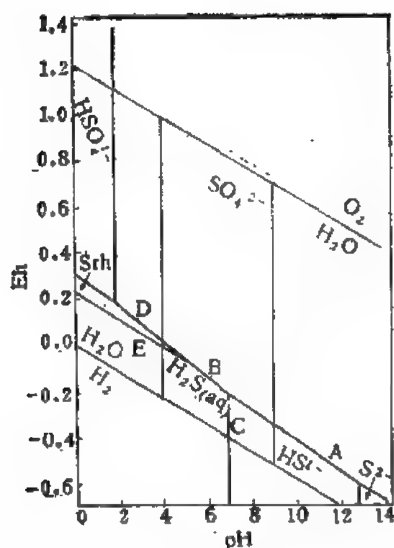


图 9-24 在 25℃ 及 7 个大气压条件下，硫的各种稳定形式的 Eh-pH 范围(据 Krauskopf, 1967)

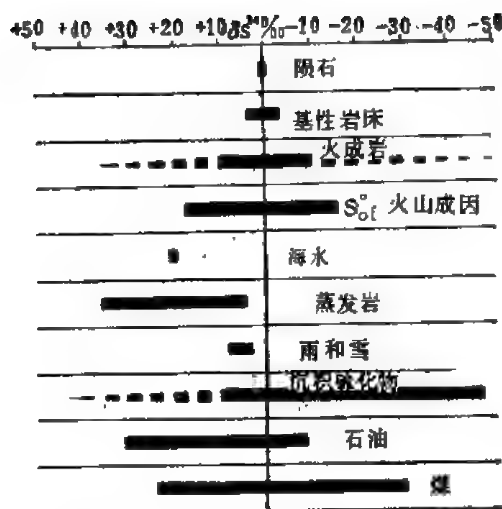


图 9-25 自然界不同地质体中硫同位素组成的变化图

地球中硫同位素的含量估计 δS^{34} 为 0—1‰，拉斑玄武岩中为 δS^{34} 0.5—1‰，超基性、基性岩及其中金属矿床的硫同位素组成的变化范围宽，大多数 δS^{34} 是在 −5— +5‰之间，与陨石硫成分相似，故认为它与地幔物质相关。随着岩石中酸性程度的增加，及沉积岩混染程度的加强，硫同位素组成逐步增大。加拿大前寒武纪地盾的花岗岩(据 6 个岩体)中硫同位素 δS^{34} 比值变化大，达 +13— +30‰，这表明硫化物中大部分硫属 SO_4^{2-} 成因范围，是外生作用的产物。这些古老沉积物经过花岗岩化，但其中硫的同位素比值，仍保持 SO_4^{2-} 的特征，花岗岩化或混染花岗岩的 δS^{34} 变化可达 −12— +36‰。此外，据欧洲 63 个花岗岩统计 δS^{34} 为 2.5±2.7‰。

现代海水、沉积物、蒸发岩中硫酸盐以富S^{34}为特征。黑海中硫酸盐的同位素相当均匀，不会随深度而改变，δS^{34} 的平均值大约为 +19.4‰，与大洋值相近。在不同水域的沉积物中有不同的 δS^{34} 含量，在苏联里海及美国一些水体地区，其中含硫化氢的淤泥层，δS^{34} 为 −29.9— +22.8‰；而委内瑞拉等地的现代沉积物中，δS^{34} 为 +1.3— +12‰。

沉积物成岩作用及石化作用中，硫同位素组成所发生的变化，可以说明石化作用的一些特点。

地台型与地槽型沉积物的 δS^{34} 是有差别的(如地台型页岩、碳酸盐中硫酸的 δS^{34} 变化在 +9— +14‰，而地槽型的则在 +5— +11‰ 之间。地台型硫化物的 δS^{34} 为 −8— −14‰，地槽型为 −3— −12‰)，它们都与沉积速度的差别有关。

水中的硫同位素组成受不同的自然及人工条件所影响。不同类型的水中 δS^{34} 变化在 0.7—27.2‰。据统计瑞典、美国、日本的雨雪中 δS^{34} 含量为 +3.2— +15.6‰。陆地地表水——河水的化学成分取决于河盆地的物理化学条件。苏联伏尔加河流域的 δS^{34} 为 0.7— +8‰。一般含有由硫化物氧化生成次生硫酸盐的河水，其 δS^{34} 值较低，而含有来自蒸发沉积物的硫酸盐的河水，其 δS^{34} 则较高，前者 δS^{34} 为 +2.1—0.70‰，后者为 +8‰。湖泊中的 δS^{34} 变化在 −55—27.2‰，不同地区的池塘和水库中，δS^{34} 为 2.4—1.3‰。大洋的

硫酸盐比陨石中富含 S^{34} 同位素，其 δS^{34} 为 20.1±0.8‰。红海、黑海、内陆海及海湾中，δS^{34} 为 7.1—+20.5‰。

利用蒸发岩的硫同位素，可判断各时代海洋中硫酸盐的特征。现代蒸发岩中 δS^{34} 为 +18.1—24.3‰，古代蒸发岩的硫同位素 S^{34} 比陨石中富 10—30‰。在同一时代的各个盆地蒸发岩中，其同位素组成变化大(如密西西比期的不同地区蒸发岩中，其 δS^{34} 变化在 13.6—20.0‰)。

不同时代的海洋硫酸盐中，δS^{34} 值从老到新总的是趋向减少，在寒武纪 δS^{34} 达 +28‰，志留纪减少到 25‰，晚泥盆世增至 30‰，二叠纪中期最低为 10‰，三叠纪则升高到 20‰ 以上，向侏罗纪过渡又下降到 15‰，白垩纪到第三纪略有升高，从第三纪末到现在，δS^{34} 值趋向下降。在现代地壳发展的条件下，海洋中的 δS^{34} 含量保持着下降的趋向。因此海洋中硫酸盐的同位素组成，其特点是随着时间出现一定的周期性变化，但从老到新总的趋向是下降。

研究地下温泉水的硫同位素，有助于了解成矿作用与沉积作用的地球化学。泉水中的 δS^{34} 为+20—+28‰，其数值与海水的相近似。苏联高加索层间水中的硫酸盐，其 δS^{34} 变化在−25.7—+12.5‰，硫化物中为−1.2—29.8‰。

如上所述，研究硫同位素的地球化学有助于了解不同地质作用的形成条件、以及成岩和成矿物质的来源。

(一) 硫在宇宙及地球中的丰度

硫在宇宙中的丰度为 8.0×10^5 ($Si=10^6$)，它占第九位，比 C(1.35×10^7)、Si(1×10^6)、Fe(8.9×10^5) 低，但高于 Ar(3.4×10^5)、Al(8.5×10^4)。

表 9-24 硫的宇宙丰度表

宇宙物质	硫的丰度 ($Si=10^6$)	资料来源
太阳	8.0×10^5	高尔斯 1969
C_{c_1} 球粒陨石	5.1×10^5	马逊，1962
C_{c_2} 球粒陨石	2.3×10^5	马逊，1962
宇宙(据陨石以外资料的推算)	3.75×10^5	修斯和尤瑞，1956

无球粒陨石中硫的平均值为 0.26% (据 38 个样品计算)，变化在 0.02—0.63%。在顽辉石球粒陨石 (据 13 个样品计算)中，硫的平均含量为 4.49%，变化在 2.62—6.12%，比无球粒陨石高。碳质球粒陨石 C_{c_1} 含硫平均为 5.83%，C_{c_2} 为 3.29%，变化在 1.31—6.70%。据 163 个高铁、低铁球粒陨石(60 H + 66L + 23LL + 14HL) 计算，平均含硫为 2.1%，其中高铁球粒陨石 (CH) 为 1.93%，低铁球粒陨石 (CL) 为 2.23%，低铁-低金属组球粒陨石 (CLL) 为 2.12%，高铁低金属组 (CHL) 为 2.17%。石陨石(231 个样品)中硫的平均值为 2.12%。石-铁陨石中硫的平均值为 1.44%，变化在 0.028—4.61%。玻璃陨石含 SO_3 为 0.2%，暗绿玻璃为 2.6—4.8%。铁陨石中硫的含量较低，据不同作者的统计，硫的含量变化在 0.0009—0.63%。我国吉林陨石中硫的含量变化在 2.01—2.17%，与石陨石的平均值相近。陨硫铁中的硫化物相含硫为 34.3—63%。硫主要存在于陨石中的含硫矿物及硫酸盐内(如硫陨铁、褐硫钙石、硫锰矿、陨辉铬铁矿、泻盐、白钠镁矾等，其中硫陨铁是主要的含硫矿物)。

据阿波罗-11、-12、月球-16、-20的样品统计，月岩中硫的含量变化在0.01—0.15%，其中细砂中含硫为0.07—0.205%，角砾中为0.03—0.134%，角砾岩中为0.064—0.191%，斜长岩中为<0.01—0.073%。

地球中硫的含量达2.74%，地核中硫的含量较高，达12%，地壳中的平均含量为0.047%（表9-25）。

表9-25　地壳中硫的平均化学成分

作者	维诺格拉多夫 (1962)	泰勒 (1964)	苗　松 (1966)	魏德波尔 (1967)
含量 (ppm)	500	260	260	310

二、内生作用中硫的地球化学

（一）岩浆作用中硫的地球化学

硫是比较广泛分布的元素，在火成岩中按其丰度硫占第十四位。据维诺格拉多夫(1962)统计，地壳中的平均含量为0.047%，克拉乌斯凯普弗(1967)统计，为0.026%。不同类型岩石中硫的含量变化较大（表9-26）。一般来说，硫在超基性和基性岩中含量较高，中性岩、碱性岩次之，酸性岩较低。

岩浆作用过程中，含硫化物的熔融体与硅酸盐熔融体，有部分可以混熔，随着岩浆的逐渐冷却，可以分离为两种不混熔的或几乎不混熔的液体，硫化物液体和硅酸盐液体，这样就使得大多数与硫亲合力强的元素成为硫化物相从岩浆中分离出来，主要是组成磁黄铁矿（FeS），此外还有镍、铜等硫化物。总的规律是：在岩浆早期那些对硫亲和力强的元素，易于在硫化物相中富集。由于它们的比重较大，因此常聚合成大块的液态硫化物，分布在岩浆侵入体的下层或底部，冷却结晶后，则可形成主要由磁黄铁矿，其次为镍黄铁矿、黄铜矿、黄铁矿所组成的矿体；若硫化物液体在未结晶前受到已固结侵入体的挤压，则可形成时代较新的侵入体或是热液的硫化物矿脉。岩浆中对硫亲和力弱的元素则暂时留在硅酸盐熔体中，并在晚期岩浆结晶阶段集中。正是由于上述的岩浆液态分异作用，才使大多数硅酸盐组成的岩浆，只能含微量的硫化物。在超基性、基性岩浆中硫的含量一般较高，达300—2500 ppm，超基性岩中硫平均为2850 ppm，有一些硫化物岩浆与基性岩浆相关(如磁黄铁矿，镍黄铁矿与黄铜矿为特征的硫化物岩浆可能与苏长岩，橄榄岩，辉长岩相关；磁黄铁矿岩是从真正硫化物残余岩浆中结晶出来的。此外由黄铁矿组成并含少量黄铜矿及微量镍，钴的硫化物岩属于与辉长岩相关的高温热液阶段的产物）。

此外辉绿岩中 SO_3 的含量达0.01—0.11%，平均为0.077%，与辉绿岩相关的夕卡岩磁铁矿床中，硫的含量达1.38—1.55%(S)。

据魏德波尔等统计，中性岩中硫的平均含量，近于300 ppm，维诺格拉多夫（1957）统计，闪长岩及安山岩中硫的平均含量为1000 ppm，海尔（1978）统计为594—423 ppm 我国江苏安基山铜矿区的花岗闪长岩中硫的含量达1.46%，石英闪长玢岩中硫为0.0212—0.630%，该区中性岩中硫的平均含量为0.637%，比硫的克拉克值高15倍，在花岗闪长岩，石英闪长岩的磁铁矿中硫的含量达0.067—0.166%。

碱性岩中硫的含量较高，海尔（1978）统计，平均为 1126 ppm，霞石正长岩中硫的含量为 2500 ppm，正长岩，二长岩为 369 ppm，苏联洛沃泽尔碱性岩中硫的平均含量达 0.17%，变化在 0.06—1.7%(S)，比火成岩中平均含量高三倍。硫在不同类型碱性岩中的分布是不均匀的，在嵌晶状结构的正长岩中，含量高达 0.54%，异性霞石正长岩则较低，为 0.23%，在分异组合岩石中最低，为 0.1%（表 9-27），碱性岩中，硫主要分散在矿物中，不

表 9-26　普通岩浆岩中硫的平均含量

（据 K. S. 海尔，1978）

岩　　性	分　析　数	硫 (S) 含量 (ppm)
英安岩、粗面岩	10	284
玄武岩	275	517
拉斑玄武岩(海洋)	61	782
碱性玄武岩	28	432
拉斑玄武岩(大陆)	36	65
响岩、白榴岩、黄长岩	12	598
细碧岩、角斑岩	224	523
碱性花岗岩、花岗岩	116	394
花岗闪长岩、石英闪长岩	12	280
正长岩、二长岩、二长辉长岩	16	369
闪长岩	7	594
辉长岩	34	3509
霞石正长岩、霓霞岩、磷霞岩	50	1126
超基性岩	1210	2850

表 9-27　洛沃泽尔碱性岩中硫的含量（%）

异性霞石正长岩组合	SO_3	S	分异组合	SO_3	S	嵌晶状正长岩组合	SO_2	S
异性霞石正长岩	0.21	未测定	流霞正长岩	0.21—0.23	未测定	方钠石嵌晶状正长岩	未测定	0.51—0.53
细粒异性石霞石正长岩	0.15	未测定	正霞正长岩	0.72	未测定	霞石嵌晶状正长岩	未测定	0—0.53
浅色异性石异性霞石正长岩	0.99	未测定	磷霞岩和霓霞岩-磷霞岩	0.032—0.1	0.03—0.16	水方钠石嵌晶状正长岩	未测定	0.43—1.70
异性石	0.15	未测定	霓辉异性霞石正长岩	0—1.4	未测定	方钠霓辉岩	未测定	0.32—0.54
斑状异性霞石正长岩	0.50	未测定	角闪石异性霞石正长岩	0.14—0.17	未测定			
斑状正霓正长岩	0.06—0.1	0.04						

形成大量富集，主要分散在方钠石（0.02—1.3%S），水方钠石（1.38%S），紫脆云母（0.08—0.09%S），罗索诺索夫石（0.16%S）中。此外，钙霞石（4.6—6.2%S），黄铜矿（35%S），黄铁矿(53.40%S)，虽然含硫高，但因这些矿物在岩石中的含量较少，故对硫的分配不起主要作用。在嵌晶状结构的正长岩及异性霞石正长岩中硫的含量较高，这与岩

石中含较多方钠石(紫方钠石)，水方钠石相关。在硷性岩中有时可以遇到含硫酸根阴离子的造岩硅酸盐矿物（如黝方石 $Na_8[(SO_4)(AlSiO_4)_6]$ 含 8% SO_3，蓝方石 $(Na, Ca)_{8-4}\cdot[(SO_4)_{2-1}(AlSiO_4)_6]$ 含 12% SO_3，天青石 $(Na, Ca)_8[(SO_4SCl)_2(AlSiO_4)_6]$ 含 10.5%SO_3)。

在碱性伟晶岩中硫的含量一般不高于母岩，据加尔那苏特统计，硫在紫方钠石-钠沸石岩筒中含量为 0.17%，是嵌晶状方钠石的正长岩中硫的含量的 1/3。在碱性岩热液阶段，硫有一定数量的集中，在晚期热液阶段形成单独硫化物（如辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿等）；在钙霞石中硫则成阴离子与 CO_3^{2-} 类质同象置换，或在日光榴石中与氧产生置换。

库兹涅佐夫（1978）为了了解不同硷性岩浆中硫化物的溶解度，在硅酸盐岩熔融体系统 Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 中作模拟实验研究。结果表明：在花岗岩及“霞石二长岩”熔融体系统中，硫的溶解度不大，相应地为 0.014% 及 0.029%。但随熔融体硷性的增加溶解度显著地上升，在“钠质霞石二长岩”熔融体中达 0.76%，这与熔融体的结构差别相关，所得资料可作为解释没有硫化物矿化的条件下，钠质霞石二长岩中硫的含量高的原因，在自然界碱金属含量较高的岩浆岩中硫的含量会相应增高。

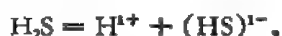
据拉乌斯凯普弗（1967）统计，花岗岩中硫的含量较低，为 0.027%，不同作者对花岗岩中硫的含量的统计，变化在 0.027—0.050%，比基性岩和中性岩含量低。在酸性岩中，硫主要在岩浆分异作用的晚期及岩浆期后热液作用阶段富集。酸性伟晶岩中硫的地球化学行为研究得较差，在微斜长石伟晶岩中 SO_3 含量为 0.02%，略低于母岩的硫含量。

（二）热液作用中硫的地球化学

除部分硫在岩浆熔离作用中富集外，大部分硫均可被继续搬运至热液作用中形成大量多金属矿床。

在热液作用中，硫是比较普遍存在的元素，并且是搬运金属元素的矿化剂；在此作用中硫以不同阶态出现，但最常见者为 2－和 6＋价。成矿溶液中 Eh 及 pH 的变化对硫的地球化学性状有重要影响，随着氧化电位的上升，硫的价态增高。在还原环境下可形成硫化物，在氧化条件下可形成硫酸盐。

因为热液作用中硫化物的形成常与 H_2S 有密切关系，H_2S 的临界温度为 100℃，临界压力为 89 大气压，所以在高温时 H_2S 呈气态分布，当温度高于 400℃（压力为 1 大气压），H_2S 会产生离解，形成中性气体分子 H_2 及 S_2，$2H_2S \rightleftharpoons 2H_2 + 2S$。温度愈高 H_2S 的离解愈强，当在 1500℃时，H_2S 完全离解成 H_2 和 S_2，当温度降低，硫又与氢结合成，H_2S，在高温热液的初期阶段（400℃），H_2S 以未离解的中性分子、气体分子状态存在，不参加化学反应。H_2S 在水中之溶解度取决于温度，随着温度下降 H_2S 在水中的溶解度增大，这对形成大量的硫化物有重要意义，因 H_2S 的离解与在水中的溶解度成正比，H_2S 在水溶液中的离解可分二部完成。



$$H_2S = H^{1+} + (HS)^{1-},$$



$$(HS)^{1-} = H^{1+} + S^{2-},$$

二者离解常数为：

$$K_1 = \frac{[H]^{1+}[HS]^{1-}}{[H_2S]}, \qquad K_2 = \frac{[H^{1+}][S^{2-}]}{[HS^{1-}]},$$

$$[S^{2-}]=K_1K_2\frac{[H_2S]}{[H]^{2-}}。$$

从上式可以看出，S^{2-} 的浓度与溶解的 H_2S 浓度成正比，而与 H^{1+} 离子浓度的平方成反比。当溶液碱性增加时，有利于 S^{2-} 的富集（如 $HS^{1-}+OH^{1-}\rightleftharpoons S^{2-}+H_2O$）。从 S^{2-} 的富集条件来看，形成大量硫化物是碱性溶液，即 OH 离子的存在减少了水中的 $[H^{1+}]$，使上述电离反应向右进行，使溶液中 S^{2-} 离子增大，为金属硫化物的形成创造了条件。因此成矿溶液的温度下降以及碱性增加有利于硫化物的形成。

在高温热液阶段主要形成低硫化合物（如磁黄铁矿（FeS），毒砂（FeAsS），硫锡矿（SnS）等）；随着温度降低由晶出磁黄铁矿转化为晶出黄铁矿。我国华北、长江中下游、西北和西南等地常形成与偏基性 → 中性 → 中偏硷性演化的母岩相关的夕卡岩铁（铜）矿床——含钴磁黄铁矿-黄铁矿型，钴(硫)砷化物型，含钴黄铁矿型，后一种矿床中黄铁矿含量达 3.89%，黄铜矿达 2.3%。

在中温热液阶段硫可以大量富集并形成许多有工业价值的硫化物（如黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿。雄黄、雌黄、辉锑矿、淡红银矿、黝铜矿等），与中酸性岩-花岗闪长岩相关的常形成规模较大的斑岩铜矿，而硫化物石英脉矿床主要与花岗岩有密切关系。

在低温热液阶段——近地表的低温热液矿床多形成复硫盐及高硫化合物（如淡红银矿、黝铜矿、重晶石、硫酸铅矿、硬石膏、明矾石等）。

硫在热液中的迁移形式，研究结果表明，硫与金属元素在热液中的迁移形式以络合物比较有利，而硫氢化合物是热液作用中金属元素的主要迁移形式，如：$[Cu(HS)_3]^{1-}$、$[CuS(HS)_3]^{3-}$、$[Pb(HS)_3]^{1-}$、$Pb(HS)_2$、$[Zn(HS)_3]^{1-}$、$Hg(HS)_2$、AgHS、$HSbS_2$、$Fe(HS)_2$、$[Fe(HS)_3]^{1-}$、$[Co(HS)]^{1+}$ 等；此外还可以硫化物络合物形式迁移，如：$[CuS_2]^{2-}$、$[HgS_2]^{2-}$，$[AgS]^{1-}$、$[AuS]^{1-}$、$[SbS_3]^{3-}$、$[MoS_4]^{2-}$。由于温度、H_2S 浓度、氧化还原电位以及溶液 pH 性质的变化可以导致硫化物沉淀。

1）温度下降 H_2S 溶解度增大，S^{2-} 增高有利于硫化物沉淀：



$FeCl+H_2S\longrightarrow FeS+2HCl$。

2）氧化还原反应使矿物沉淀：



$[Sb_2S_4]^{2-}+O_2\longrightarrow Sb_2S_3+SO_2$。

3)溶液性质的变化。硫化物的络合物是在一定 pH 范围内稳定，当 pH 值超过稳定范围，则络合物分解形成硫化物沉淀。

4）水解作用或 CO_2 作用，能使络合物分解产生硫化物沉淀：



$NaMoS+FeO+H_2O\longrightarrow MoS_2+FeS_2+2NaOH$，



$2Na_2AsS_3+CO_2+H_2O\longrightarrow AS_2S_3+Na_2CO_3,+2NaSH+Na_2S$。

上述引起热液中硫化物沉淀的因素不是孤立的，而是综合地起作用。由于在热液中硫可以广泛地与多种金属元素化合，因此在热液矿床中可以形成许多硫化物，并可富集成矿。

三、表生作用中硫的地球化学

原生硫化矿物是表生硫的主要来源，斯米尔诺夫将硫化物矿床氧化带的发育过程划

分为三个阶段：

1）开始阶段：原生硫化物开始变化，形成的硫酸盐数量不多。

2）中期阶段：表生矿物数量超过了原生矿物，硫酸盐很多，硫化物还存在，发生着一系列元素的带出过程，可以形成碳酸盐和磷酸盐等。

3）晚期阶段：硫化物已不存在（或几乎不存在），硫酸盐的数量明显减少，但碳酸盐及含水硅酸盐等发育。

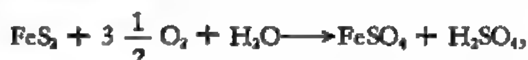
上述氧化作用过程在硫化矿床氧化带垂直剖面上可以从上而下分为完全淋滤带—淋滤带—氧化富集带—次生硫化物富集带—原生硫化物矿石带。

组成硫化矿床的硫化物大部分是在氧化电位较低的条件下才能稳定。

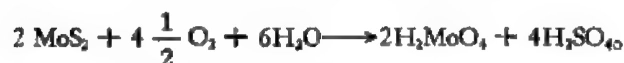
硫化物在纯水中的溶解度，不伴随氧化等作用时是很小的，据维依格列的材料。当温度为18℃时，常见硫化物在纯水中的溶解度如下：

磁黄铁矿　54.4×10^{-6} 克分子/升
黄铁矿　48.89×10^{-6} 克分子/升
闪锌矿　6.55×10^{-6} 克分子/升
方铅矿　1.21×10^{-6} 克分子/升

但是在含有大量游离氧的天然水溶液中，某些硫化物的溶解和氧化速度相当快，据文契尔的实验结果：在室温下黄铁矿粉末经饱和游离氧的水处理，10个月后发现全部（300克）物质有0.2克转入溶液，因此硫化物在含氧水作用下很易发生溶解，首先是双硫化合物受氧化而形成硫酸：



$$FeS_2 + 3\frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4,$$



$$2MoS_2 + 4\frac{1}{2}O_2 + 6H_2O \longrightarrow 2H_2MoO_4 + 4H_2SO_4。$$

而 PbS（方铅矿），ZnS（闪锌矿），$CuFeS_2$（黄铜矿），AgS（辉银矿）等不能直接氧化成硫酸；但可以在硫酸溶液作用下形成硫酸盐。由于硫酸加入的结果，水变成强酸性（pH值降到1—2），水中金属离子硫酸盐含量剧增，在酸性介质中 Al、Fe、Cu、Zn、Ni 及其它重金属元素都具有很高的迁移能力，因此常常自氧化带中淋失。

此外，硫化物氧化后形成的硫酸盐，3价铁硫酸盐可以作为硫化物之氧化剂：



$$FeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3FeSO_4 + 2S。$$

在硫化物的氧化过程中，细菌起着重要作用，库茨涅佐夫等证明在细菌的参加下，黄铁矿和黄铜矿的氧化速度要比纯化学氧化快，$FeSO_4$ 形成可能是纯化学性质的，而后来 $FeSO_4$ 氧化成 $Fe_2(SO_4)_3$ 则是生物化学作用。

此外，硫化物氧化过程中电化学作用是值得注意的，不少事实证明，矿床氧化带中硫化物的氧化和溶解是一种电化学作用。硫化物矿床氧化带每一种硫化物同溶液（含金属离子）之间的界面处都造成一种电位差，不同的硫化物与溶液之间存在着不同的电位差，因此电位不同的矿物接触时，矿物间就产生了电位差，使电能从高电位的矿物流向低电位的矿物，加速低电位矿物的溶解与氧化；而原有高电位的矿物中硫化物的氧化受到阻碍。硫化物的真实电位是很难测定的，一般硫化物中硫的饱和程度愈高，它的电位就愈大。拉斯卡佐夫提出硫化物的电位顺序：从白铁矿—黄铁矿—黄铜矿—磁黄铁矿—毒砂—镍黄

铁矿—方铅矿—辉钼矿—闪锌矿电位下降。当白铁矿与闪锌矿接触时，闪锌矿氧化速度比单独产出的闪锌矿快 10—14 倍，而白铁矿氧化速度相对较单独时慢，为原有速度的 1/4—1/6。

岩石或矿床中硫化物氧化以后，硫阴离子 S^{2-} 和 $[S_2]^{2-}$ 将转变为阳离子 S^{4+} 和 S^{6+}。在自然条件下形成中性分子 SO_2 和络阴离子 $(SO_4)^{2-}$，并与其它元素形成硫酸盐（如 $CuFeS_2 + 8O \longrightarrow CuSO_4 + FeSO_4$）。因硫酸盐大部分有很高的溶解度，故能被带到土壤和地表水中。在潮湿的气候条件下，土壤内很难保存硫酸盐，大部分被淋滤到河流内，搬运到海洋中。在干燥和半干燥的气候条件下，大部分硫酸盐仍保存在土壤中，成斑点状和网状的石膏，甚至可以形成石膏层。在土壤中硫的平均含量为 $8.5 \times 10^{-2}\%$。

（一）自然水中硫的丰度

岩石风化溶解的硫汇集到海洋中，火山作用每年提供 $5.4—6.1 \times 10^7$ 吨硫，温泉每年提供 4×10^7 吨硫，最后亦进入到海洋中。据埃里克森估计(1959)工业污水向河流排泄，加上通过燃料燃烧进入大气的三氧化硫的数量也很大，它相当于河流提供给大洋的硫的总量。大气圈含硫量达 3.6×10^6 吨，淡水中的含硫量为 3×10^9 吨。大洋含硫量为 1280×10^{12} 吨，全部处于分解的硫酸盐离子状态，平均含量达 0.090%，海水中所有阴离子中间硫酸盐仅次于氯，占第二位（表 9-25）。

表 9-28　地壳中硫的地球化学含量

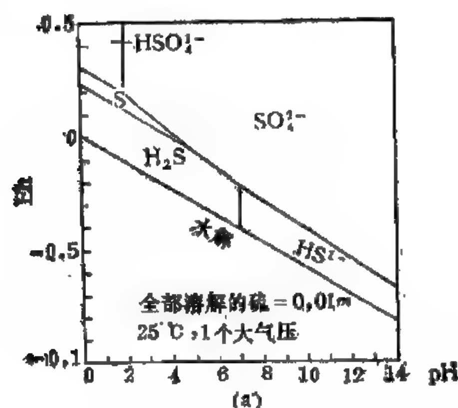
岩石种类	地质体的重量单位 (10^{17} 吨)	硫的含量(%)	硫的重量单位 (10^{13} 吨)	平均 δS^{34} (‰)
沉积岩	300±75	0.025±0.003	75±20	+20±1
镁铁质岩石(莫霍面)	4400±1100	0.035±0.013	2300±800	+1±2
砂岩	280±70	0.090±0.01	250±60	−12±5
页岩	750±190	0.27±0.04	2000±580	−12±5
灰岩	290±80	0.13±0.01	380±110	−12±5
蒸发岩	30±12	17±4	5100±1600	±17±2
火山岩	120±30	0.04±0.01	50±18	+5±5
原生水	140±30	0.019±0.02	27±5	+17±2
全部蒸发岩及原生水总量	170±30		5100±1600	+17±2
其它沉积岩总量	1440±220	0.19±0.05	2700±600	−11.8±5.5
所有沉积岩总量	1600±220	0.49±0.13	7800±1700	+7.1±4.5
淡水	0.3±0.2	0.0011±0.0001	0.003±0.002	+10±5
冰	35	0.00003±0.00001	0.006±0.002	+5±5
大气圈	5.3		3.6×10^6	+5±5
海水	1420±40	0.090±0.003	1280±55	+20±0.5
在沉积岩及海中的总量			9100±1700	+8.5±4.0
大陆岩浆岩及变质岩(莫霍面)				
花岗岩	10500±2600	0.021±0.003	2200±600	+10±5
铁镁质	8700±220	0.053±0.013	4600±1600	+1±2
总量	21000±3000	0.032±0.005	6800±1700	+4±3
地壳中的总量			18200±2500	+6±2.3

（二）沉积作用中硫的地球化学

硫是沉积成岩过程中生物化学作用的重要标志，它是沉积岩中较富的元素，按其含

量占第八位或第九位，在沉积岩中(页岩和片岩)硫的含量达 0.3%，在沉积岩及海中硫的总含量达 9100 × 10^{12} 吨。

在不同的氧化还原电位和 pH 值的环境



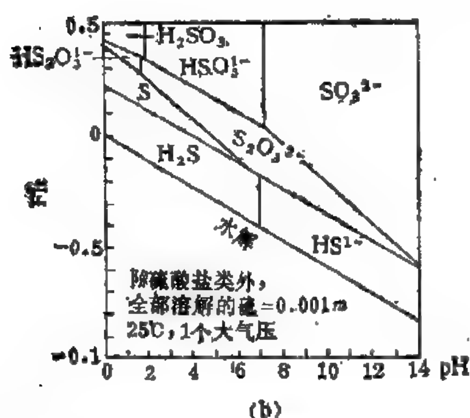


图 9-26　稳定硫及非稳定硫在水中的平衡分配（据格兰杰等，1969）

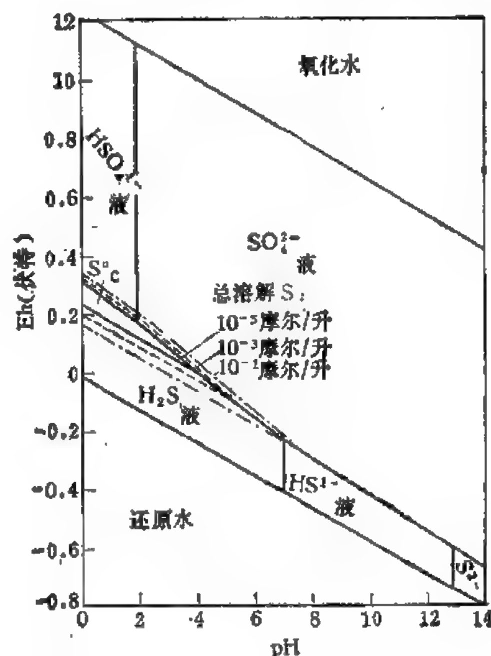


图 9-27　在 25℃ 和一个大气压的 H_2O 和 S 体系中，各种硫的稳定场（据韦格门等，1968）
硫稳定场的界线：S10^{-1} 摩尔/升（实线），S10^{-3} 摩尔/升（虚线），S10^{-5} 摩尔/升（带点虚线）

中，硫可呈不同价态（图 9-26）。在深海沉积物及缺氧湖底泥中，SO_4^{2-} 可还原成 H_2S，尼基丁测定，在海洋 150 米处缺氧，180 米处可发现 H_2S，在 2000 米深海底的每升海水中含 H_2S 6 毫升。估计所有沉积物中的硫有一半处于还原状态。札比纳(1979)研究了印度洋索马利斯基凹地中硫的化合物，并提出在 Eh + 300— + 350 毫伏条件下，能使硫酸盐还原的微生物保持着活跃性。在黑海 180 米深处，其它生物消失，从 H_2S 带开始直至海底全属厌氧细菌的势力范围。在沉积物中硫的还原转变过程是向形成黄铁矿的方向移动——这是典型的被还原的沉积物(图9-27)。

海相沉积物中硫化物的基本来源是海（淤泥）水中的硫酸盐；当海底沉积物中有足够的有机物时，硫酸盐形式的硫可在细菌的作用下被还原成 H_2S。这种 H_2S 在沉积物中与某些矿物及有机物作用形成下列还原形式的硫化物——黄铁矿、元素硫及有机硫等。据上述能产生 H_2S 的各化合物中，硫的总含量可以评价硫酸盐被细菌还原的强烈程度，据统计，印度洋现代沉积物中，H_2S 的含量平均为 0.118%，变化是 0.332—0.011%，还原硫在硫化物中为：0—0.0074%(S)，元素硫 0—0.0053%，黄铁矿中硫的平均为 0.113%，变化是 0.538—<0.001%、有机物中含硫平均为 0.0127%，变化是 0.039—微量。沉积物的 pH 为 7—7.5，Eh 为 20—500 毫伏平均为+238.67 毫伏。

深海沉积物通常呈深灰色到黑色，似粘泥有恶臭，有机物含量较高，所呈现的颜色与

含水硫化物（$FeS \cdot nH_2O$）的染色相关，在淤泥沉积物中除含黄铁矿外，在富硫地带含白铁矿。在不同 pH 和 Eh 的条件下，可形成不同价态硫的化学沉积物(图 9—27)。

据维诺格拉多夫（1957）统计，沉积岩中硫的平均含量，为 0.3%，马逊(1958）统计为 0.49%。石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$)，硬石膏（$CaSO_4$）及其它蒸发硫酸盐是沉积岩中硫的最常见的化合物，其次是金属硫化物，主要是在页岩，灰岩及砂岩中的黄铁矿（FeS_2)。硫元素通常存在于大多数沥青页岩中，或在有机物中，但数量上是不重要的，沉积暗色岩（如盐丘)可集中硫元素，并形成有经济价值的矿床。

不同类型沉积岩中硫的含量不同，在潟湖、内陆盐湖直接形成的蒸发岩中，硫的含量可达 17%，页岩及灰岩中，硫分别为 0.27%和 0.13%(S)，比砂岩中(0.09%)高(表 9-28)。

（三）硫的地球化学循环

由于在氧化相中(该相在地球历史的早期是不存在的)硫的高度富集，因此使我们想到：硫是从深部被释放，在地表集中。对于这种转变有二个途径：a. 由于火山作用以及构造运动可以加速地球深部的硫沿构造裂隙排出。b. 地表火成岩及沉积变质岩中的风化淋滤作用可使硫溶解迁移。在上述两种情况下，硫的可溶组分可借助小溪和雨水转移到大洋中去，此时硫被氧化成硫酸盐，大洋中可溶的硫离子有两种可能的结局。a. 在泥-水的界面上被细菌还原而转变成黄铁矿。b. 流入干旱带的半封闭海湾以硫酸钙的形式沉淀。蒸发后浓度提高为正常海水含量(2.6 克/升)的 4 倍。霍斯尔及凯普兰（1966）计算了硫酸盐在大洋中存在的时间为 21×10^6 年。

在构造上升的海退时期，沉积的黄铁矿及石膏被剥蚀风化，并以氧化的形式又回到大洋中。石膏埋深达 800 米或更深时，将脱水并转变成硬石膏。

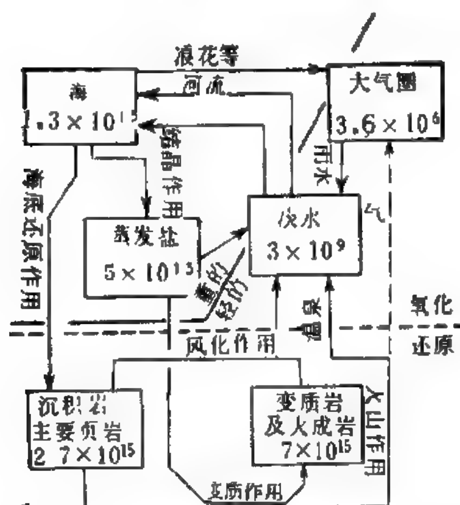


图 9-28　硫的地球化学循环(质量为百万吨)(据 Holser 和 Kaplan，1966)

上述硫的循环可以用图 9-28 表示，根据硫贮藏所的大小，出露岩石类型的比例，对硫的相对输人或输出量的计算表明，硫在大洋中的含量既不增加也不减少。

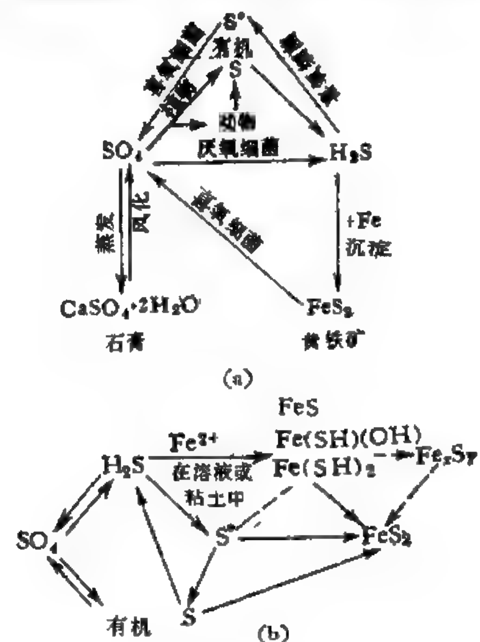


图 9-29　硫的转化途径

(a)——硫的生物循环；

(b)——在海相沉积物中黄铁矿的形成反应

（四）生物作用中硫的地球化学

硫在生物体中广泛存在，可呈硫酸状或与蛋白质脂肪等结合为有机化合物，它的生物地球化学作用主要是参与活有机体的功能，生物能引起或催化硫，从一种氧化态转变至另一种状态，因而影响着硫的化学性质以及硫在水中的沉积物、岩石中、土壤生物中的分配。在硫的地球化学循环中，活的有机体特别是细菌起着改变物理化学环境（Eh 和 pH）的作用，这就决定着硫的种类和硫矿物的热动力稳定场，有机体中的硫在厌氧细菌作用下生成 H_2S，进而与金属离子反应成硫化物，硫酸盐也可因厌氧细菌的活动还原为自然硫或 H_2S；相反，在喜氧细菌作用下，也可将 H_2S 或自然硫氧化成自然硫或硫酸盐。硫的生物地球化学循环示于(图 9-29(a))。生物循环可以形成两种地质产物：第一种是借助蒸发从溶液中排除可溶的硫酸盐，形成硫酸钙——石膏。第二种是硫化铁——黄铁矿。图 9-29(b)是黄铁矿在海相沉淀物中形成的大致途径。

（五）有机体中硫的丰度

活的有机体中硫的分布是非常广泛的，其含量变化与不同生物之种属、生长条件、年龄及其它因素相关。生物的不同组织和部位，硫的含量不同，一般植物中硫的含量约为 0.5%（S），被子植物中为 0.44%，褐藻中为 1.2%，细菌中为 0.61%，一般腐烂物质中为 0.5%，一般动物中为 1.3%，空肠动物中为 1.9%，软体动物中为 1.5%，大陆节肢动物中为 0.5%，鱼纲中为 1.0%，哺乳动物中为 1.6%。由于动物含蛋白质比植物多，因此含硫及氮较高，海生有机物比陆地及淡水的植物含较高的硫。

表 9-29　美国石油研究所（API）的标准及世界主要原油硫的百分含量

API	硫的重量百分含量						
	美国	委内瑞拉	中东	北非	尼日利亚	苏联伏尔加乌拉尔	远东
10	—	5.00	—	—	—	—	—
12	3.70	3.26	—	—	—	—	—
14	2.63	2.50	7.60	—	—	—	—
16	2.07	2.00	5.10	—	—	—	—
18	1.74	1.70	4.25	—	—	5.30	0.18
20	1.56	1.70	—	—	—	4.25	0.12
22	1.72	1.85	3.75	—	—	—	0.10
24	1.71	1.85	3.75	—	—	—	0.10
26	1.36	1.85	3.20	—	—	2.90	—
28	1.17	1.62	2.83	—	—	—	—
30	1.08	1.31	2.47	—	—	2.05	—
32	1.08	1.31	2.47	—	—	—	—
32—34	—	—	—	—	0.15	1.50	—
34	0.84	0.76	1.78	—	—	—	—
36	0.63	0.62	1.50	—	—	—	—
38	0.33	0.47	1.25	0.42	—	—	—
40	0.21	0.33	1.05	0.25	—	—	—
42	0.20	0.20	0.92	0.16	—	—	—
44	0.20	0.13	—	0.09	—	—	—

沥青及石油煤中经常含有较高的硫，硫在原油中，大部分为有机硫，煤中含有机硫及无机硫，原油中含量可达 0.05—14%，大多数油中含量从 0.1—3%（表 9-29），H_2S 在天然气中常与硫酸盐地层有关，因地层中含铁少。天然气中 H_2S 的来源常与油田中微生物对硫酸盐的还原以及石油或油页岩中有机硫受热脱硫相关。煤经常含有硫，含量达 0.5—5%，异常高硫的煤，可达 12%，硫对煤的应用是有害的。

第七节　氟

氟发现于 1813 年，在周期表中它位于第二周期第七族，属于卤族元素。在地球化学中，由于它易于与金属元素形成可溶性的化合物进行迁移，因此又称矿化剂元素。氟的质量数为 19，它只有一个同位素，其质量数是 18.9984046（C^{12}——12.0000）。

一、氟的地球化学特征

氟的地球化学参数如表（9-30）。

表 9-30　氟的地球化学参数表

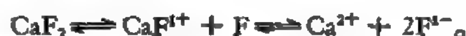
元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子容积（克/升（气））	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
F	9	19.00	17.1	1.69	−219.62	−118.14	$2s^22p^5$	3.9	625
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å（6配位）]	电离势（电子伏特）	还原电位（伏特）			离子电位	EK 值
1−	—	0.709	1.33(−1) 0.08(+7)	17.418	$F_2 \longrightarrow 2F^{1-}$，2.87			−0.75(−1)	0.37(−1)

氟在矿物中主要成非金属离子 F^{1-}，它是所有元素中电负性最强的元素，对电子的亲和力强（电子吸引力为 79.5 卡/克原子），因此与其它元素化合易于形成离子键（如 CsF），或与其它元素化合形成络阴离子（如 $[BF_4]^{1-}$、$[AlF_6]^{3-}$、$[SiF_6]^{2-}$、$[BeF_3]^{1-}$ 等），形成共价键。氟盐又称氟化物，常见的 CaF_2（氟石）为重要的氟矿物。氟主要以离子或络阴离子的形式存在于造岩矿物及副矿物中，并形成大量独立的氟矿物（大约有 150 种，其中硅酸盐占 42%，卤化物占 22%，磷酸盐占 14%，氧化物、碳酸盐、硼酸盐、硫化物占 20%）。在矿物中氟的含量变化在 4.9—69.2% 之间，其中以简单氟化物及含氟络阴离子的卤化物含量最高[如萤石、氟镁石、氟硼钠石、氟硼钾石、氟硅铵石（氟含量达 47.81—69.22%）等]，含氟硅酸盐除黄玉外，一般氟含量较低（0.05—13.70%F）。

由于氟（F^{1-}离子半径为 1.33Å）与 $(OH)^{1-}$（1.4—1.6Å）、O^{2-}（1.32Å）相似，F^{1-} 与 $(OH)^{1-}$ 的 EK 值亦相同（EK = 0.37），因此它们可以在矿物中产生类质同象置换。在一些含 $(OH)^{1-}$ 较高的矿物[如层状硅酸盐（云母类矿物）]，可以产生较大量的 F^{1-} 与 $(OH)^{1-}$ 的置换，达 0.5—8.1%，云母中氟的含量一般随岩石中氟的含量增加而增加。此外角闪石、黄玉中也可以产生置换。F^{1-} 与 $(OH)^{1-}$ 置换时，离子半径相同是有利的，但由于彼此之间极化与电负性有明显不同，这又影响到 F^{1-} 对 $(OH)^{1-}$ 的置换。氟与氧的离子半径相似，可以通过电价补偿（如 $Al^{3+} + F^{1-} = Si^{4+} + O^{2-}$）或等构造 $LiBeF_4$—Zn_2SiO_4 进

行置换。某些共价键化合物（如复杂的 $(SO_4)^{2-}$、$(SO_3F)^{1-}$ 或 $(PO_4)^{3-}$ 和 $(PO_3F)^{2-}$ 离子），其络阴离子结晶化学性质相似，结晶构造与原子距离完全一致，可以产生类质同象。由于 $[OH]^{1-}$ 易于与 H^{1+} 作用成 H_2O 逃逸，故限制着 O^{2-} 为 F^{1-} 所置换。

结费洛戈夫（1980）研究了硅酸盐中氟化合物的形式，提出氟可以成 $(Na_2F)^{1+}$ 参加到硅酸盐的多阴离子的构造中，$[Na_2F^{1+}]$ 可以通过聚合体离解产生，$Na_2F_2 \rightleftharpoons [Na_2F^{1+}] + F^{1-}$，2 价金属化合物可按下式离解：



$$CaF_2 \rightleftharpoons CaF^{1+} + F \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^{1-}。$$

氟化钠在水中可作如下离解：



$$Na_2F_2 + H_2O \rightleftharpoons 2Na^{1+} + 2OH^{1-} + 2HF。$$

因此如果熔体中有阳离子与氟组成带正电的络合物（Na_2F^{1+}，CaF^{1+}）时，氟可以参加到硅酸盐结晶构造中。

自然界尚存在少量自由氟，如深紫色或近于黑色萤石的闭塞气体，受放射性元素的放射作用，有一部分气体被分解为自由氟。

在矿物中氟还以气-液包裹体的形式存在。我系分析了我国不同类型水晶中气-液包裹体的成分，氟的含量达 0.15×10^{-4}—5.4×10^{-4}%。中国科学院贵阳地球化学研究所的有关同志分析了石英中研磨浸出氟，占石英氟总含量的 7—56%。

氟比较普遍分散于造岩矿物中（如角闪石、黑云母、长石、白云母等），其中以云母、磷灰石、黄玉、电气石等矿物中含量较高，而角闪石、长石、辉石类矿物中则较低（图 9-30）。变质作用时矿物中氟含量下降。

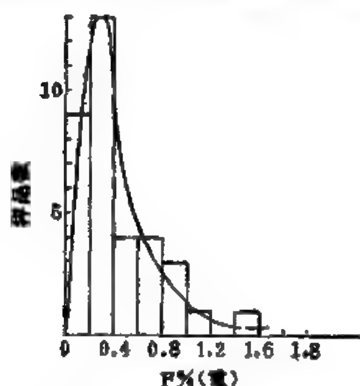


图 9-30 侵入岩中黑云母的氟含量

氟在宇宙中的原子丰度为 1600（$Si = 10^6$，据修斯、尤瑞，1956）、3630（$Si = 10^6$，据卡梅仑，1967）。据鲁塞尔等的资料，大气圈中 F:Si 的原子比为 1:30，与陆地上的比例相近。据鲍文和威史的资料，星云气体中 F:Si 的原子比不会大于 1:1000，这个比例与岩石圈和陨石中的数据相同。

据 51 个陨石的氟含量统计，平均值为 136 ppm，变化在 3.5—420 ppm 之间，其中无球粒陨石的氟含量较球粒陨石低。无球粒陨石中氟含量变化在 3.5—91.5 之间，平均值为 32.8 ppm，而球粒陨石变化在 40—420 之间，平均值为 142 ppm，略高于地球的平均含量（90ppm）。里德发现在陨石中 CaO 与 F 之间有相反的比例关系。铁陨石中氟的含量较低，约为 0.05—0.1 ppb。在印度、菲律宾的玻璃陨石中含少量氟。

月岩及月壤中不同样品的氟含量差别较大，在阿波罗-12 样品中氟的含量较低，大部分均未检出；而阿波罗-8 样品中氟的含量为 30—340 ppm，中值为 140 ppm，这与月岩中含有磷灰石有关。近年来多数研究者把地壳中氟的克拉克值定为 625—725 ppm，是丰度较大的元素之一。

二、内生作用中氟的地球化学

不同类型岩浆岩中氟的含量如表(9-31)。

表 9-31 主要类型岩浆岩中氟的平均含量(ppm)

元 素	超基性岩		基性岩(玄武岩)		中 性 岩		酸 性 岩		
符 号	涂和魏	维	涂和魏	维	正长岩(涂和魏)	闪长岩(维)	富钙(涂和魏)	贫钙(涂和魏)	花岗岩(维)
F	100	100	400	370	1200	500	520	850	800

从表可看出在不同类型岩浆岩中,由超基性岩、基性岩往中性岩和酸性岩中氟的含量增加,其中以酸性岩和碱性岩中的含量较高(表 9-33)。在超基性橄榄岩或纯橄榄岩中氟的含量变化在 300—400 ppm, 平均为 390 ppm, 含量较低。随着岩浆分异作用往晚期挥发分富集,氟含量增高。早期岩浆作用阶段中 OH 含量相对较少,因此限制了氟进入矿物中进行类质同象。此外,硅酸盐熔融体中 HF 比水有更大的溶解性,HF 趋向于在岩浆晚期富集。在基性与超基性岩中,氟主要以分散状态的形式存在于辉石、角闪石等造岩矿物中,少量存在于磷灰石中。石榴石橄榄岩及金伯利岩中,含量达 250ppm,比橄榄岩高近十倍。在苏联金伯利岩中达 660 ppm, 近于地壳平均含量,岩体含量高与含较多金云母相关。

基性喷出岩(玄武岩)中氟的含量变化在 180—540 ppm。在碱性岩中氟的含量增高,变化在 220—12400 ppm, 平均为 1957 ppm, 为中性岩含量的三倍,比花岗岩中氟的含量高。在碱性岩中以碱性花岗岩、钠闪花岗岩、碱性角闪石黑云母花岗岩、斑霞正长岩等岩石中含量较高,达 1000—12400 ppm,而霞石正长岩、正长岩中较低,为 200—220 ppm。在碱性岩中,由于碱性增高,气相中氟的分离下降,因此氟可以相对富集。因为随着岩浆的分异,往晚期挥发份富集,氟也随之增加,所以常在分异结晶晚期氟的含量增高。

表 9-32 不同类型岩石中氟的平均含量(ppm)

岩石类型	个 数	变化范围	平均含量
橄榄岩	4	12—21	16
辉长岩	5	300—480	390
金伯利岩	1	250	
闪长岩	6	390—1940	673
碱性岩	31	220—12400	1957
花岗岩	14	520—4550	1322
流纹岩	8	260—1080	645
安山岩	4	210—505	361
玄武岩	12	180—540	402

花岗岩中氟的含量较高,略低于碱性岩。据 31 个岩体的统计,氟的含量变化在 520—4550 ppm,平均为 1332 ppm(表 9-32)。在花岗岩中氟的含量取决于成岩的时代、花岗岩组分、分异程度、深度及侵入体的构造位置。

在花岗岩的不同岩相中氟的含量不同,常随岩浆分异、挥发分的富集,在晚期岩相中

富集。花岗岩中氟是作为一个矿化剂与一些稀有、有色金属（Nb、Ta、Be、W、Sn 等）或稀碱元素（Li、Rb、Cs）组成可溶解的络合物或化合物（$[NbF_7]^{3-}$、$[TaF_7]^{2-}$、$[BeF_4]$、LiF 等）进行迁移，到近岩体上部富集成矿。氟与锂有着更密切的关系，在花岗岩中稀有元素与氟的演化有着相同的地球化学性状。

在细晶岩中氟的含量明显地比花岗母岩低，为 120—250 ppm，这与细晶岩形成时含较少的挥发分相关。细晶岩相，相当于未凝固的花岗岩人侵到一个结晶条件易于变化，使得熔融体中挥发分逃逸，导致细晶岩中氟的明显下降。

不同时代花岗岩中氟的含量具明显的变化，据中国科学院贵阳地球化学研究所研究，华南不同时代花岗岩中氟的丰度为 1049 ppm，为地壳酸性岩丰度的 1.3 倍，其中四堡-雪峰期为 726 ppm，加里东期为 792 ppm，海西-印支期为 944 ppm，燕山期为 1388 ppm，从四堡到燕山期，氟的丰度有明显增加。一般岩体从中心到边缘岩相，从熔融体底部到顶部递增。此外，不同成因的花岗岩中氟的含量不同，花岗岩化的花岗岩中氟的含量低于硅铝层重熔的花岗岩。此外，花岗岩中氟与锂的含量具正相关关系（图 9-26）。

在花岗岩中，氟不仅有助于元素的迁移，且有助于降低花岗岩的熔点，由于 HF 存在，可降低花岗岩的熔融温度（如纯水中花岗岩在 2.75 千巴、665℃ 可开始熔解；当加入 HF，则花岗岩熔化温度为 603℃，比前者降低 62℃）。阿尼费洛戈夫实验证明：当 F 为 0.817% 时参与 H_2O-HF 系统，在压力为 1000 大气压、温度为 800—500℃ 时，可以形成富氟花岗岩熔体，并可降低熔融温度 150℃。在某些不同类型岩石的磷灰石中，氟的含量与岩石中 SiO_2 含量成正比（图 9-32）。

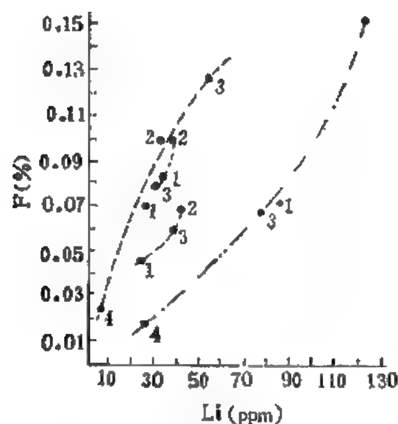


图 9-31　花岗岩岩基中氟和锂的含量关系

1——第一侵入相；2——第二（主要）侵入相；3——第三侵入相；4——细晶岩脉

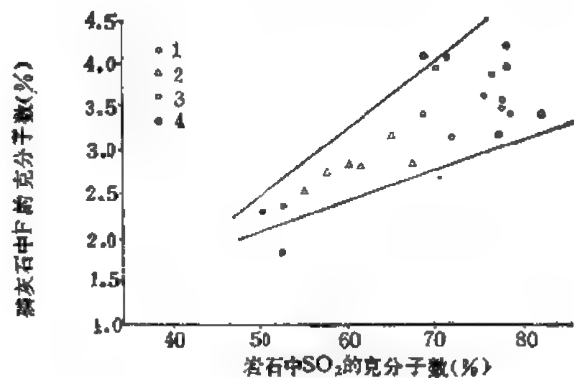


图 9-32　深成岩磷灰石中氟的含量与 SiO_2 的关系

1——辉长岩类；2——闪长岩类；3——花岗闪长岩；4——花岗岩类

在喷出岩中氟的含量比深成岩低。据统计辉长岩/玄武岩相当于 420/210ppm，花岗岩/流纹岩为 810/480 ppm。氟的含量在一般酸性喷出岩（流纹岩）中比中性及基性喷出岩（安山岩及玄武岩）高（图 9-33）。在火山喷气孔中，在近代火山或活火山中可形成大量氟化物。在 1906 年维苏威火山喷发时，喷出大量氟化物和氯化铵，并形成含氟矿物：氟石、氟镁石、含氟的硅锂石、金云母等。在意大利南部的活火山喷气作用中还形或氟硼钾石 $(K、Rb)_2BF_4$、氟硅钾石 K_2SiF_6。在美国万烟谷估计，一年内在 77 平方公里的范围中产

生的 HF 约为 200,000 吨。因此火山作用可供给大量的氟，火山作用喷气孔中，水气占比例较大，达99%，氟只占很少的部分。

岩浆作用中氟大部分分散在造岩矿物及副矿物中，其中以进入云母、角闪石、萤石较多，磷灰石只占少量。在岩浆作用晚期，随着挥发分的富集可获进一步集中，并形成较多的氟矿物：萤石、磷灰石、氟碳铈矿、烧绿石、黄玉等。

岩浆分异作用在残余熔融体溶液的伟晶岩阶段，氟可以进一步富集，伟晶岩中氟的含量比母岩高 5—6 倍（图 9-34）。随着伟晶岩的演化，氟在晚阶段增加。在克罗斯捷恩斯基深成岩中，从母岩到伟晶岩，氟的含量递增，在母岩中氟平均为 0.09%，伟晶岩中为 0.54%。伟晶岩的作用阶段氟是个重要矿化剂，与 Nb、Ta、Be、Li 等稀有元素组成络合物进行迁移，常在远离母岩的晚阶段形成伟晶岩，强钠长石化富铌钽伟晶岩或锂辉石伟晶岩中富集。当伟晶岩侵入到围岩时，一部分氟可进入到围岩，近脉旁围岩中氟的含量增加，随远离伟晶岩体下降，形成高氟的原生晕，这可作为一个找矿标志(图 9-35)。氟在伟晶岩中除分散在一些造岩矿物——长石、云母、石英外，可大量形成独立的氟矿物(如萤石、锂冰晶石、黄玉、含氟云母、金云母、电气石等)。在伟晶岩中某些氟矿物倾向于较高温地质相形成(如冰晶石在 350℃，电气石在 300—350℃ 形成)。

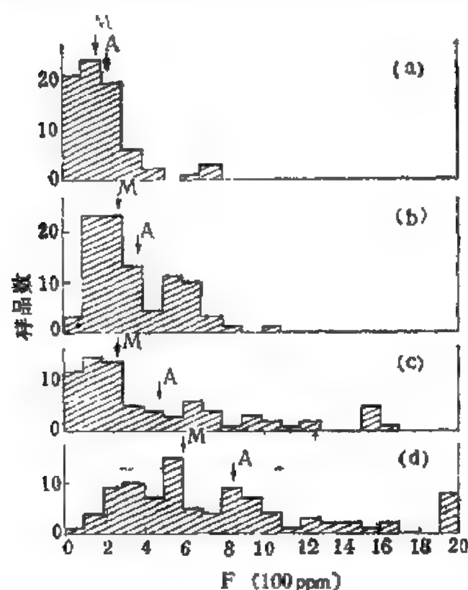


图 9-33 几种火成岩中氟的分配

M——中值； A——平均值。(a)——77 个安山岩样，中值为 175 ppm，平均值为 210 ppm； (b)——92 个玄武岩样中值为 275 ppm，平均值为 380 ppm；(c)——99 个黑曜岩、流纹岩等样品，中值为 275 ppm，平均值为 480 ppm；(d)——44 个花岗岩及花岗闪长岩样，中值为 600ppm，平均值为 870ppm

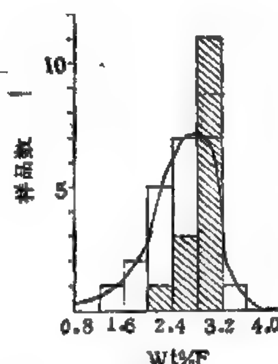


图 9-34 从花岗岩到辉长岩（空白部分）及伟晶岩中磷灰石内(阴影部分)氟的含量

由于岩浆分异作用，一部分氟可残留在气成-热液阶段。花岗岩凝固过程中，在已结晶的矿物(长石、石英)之间，可保存一部分粒间溶液，当不存在构造裂隙时，这部分粒间溶液是处于高温高压状态；当岩体产生构造作用时，处于高压状态的粒间溶液可向裂隙低压系统运移，充填于裂隙中，形成脉状热液矿床。氟可以存在于粒间溶液中。当残余气成-热液与已凝固的花岗岩矿物交代时，可形成蚀变交代岩(钾长石化、钠长石化、云英岩化花岗岩)，在云英岩化花岗岩中氟可进一步富集，含量达 1—5%。据德国 24 个云英岩岩体统计，氟含量达 170000—20400 ppm。云英岩化作用的过程是一种富挥发分、富硅的溶液与花岗岩作用，而氟经常可组成 SiF_4 或 HF 与稀有、有色金属组成络合物 $(NbF_7)^{2-}$、

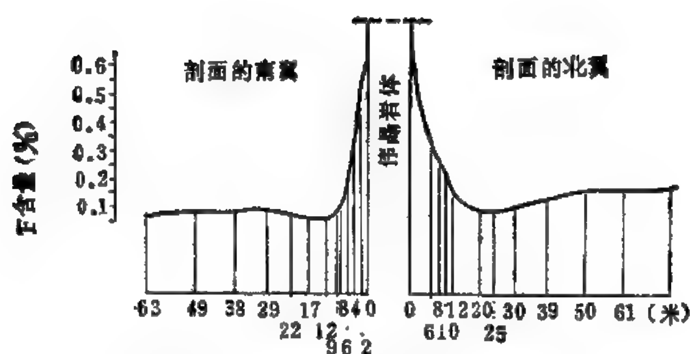


图9-35　哈萨克斯坦一个伟晶岩体中氟的含量(据巴札罗夫等，1965)

表 9-33　云英岩化花岗岩的不同含氟矿物中氟的分配

岩石类型及产地	含氟矿物	矿物在岩石中的比例	含氟矿物中氟的含量(%)	氟在岩石中的分配	氟在含氟矿物中占的总含量(%)
云英岩化花岗岩锂云母花岗岩(德国)	黄玉	3.5	18	0.063	37.0
	锂云母	8	3.5	0.28	16.5
	萤石	1.6	48.7	0.785	46.2
	磷灰石	0.15	3.3	0.0035	0.3
				1.1335	100.0
云英岩化花岗岩(铁锂云母)(苏联)	黄玉	11.2	18	2.02	45
	铁锂云母	32.6	5.5	1.79	40
	萤石	1.35	48.7	0.64	14.5
	磷灰石	0.07	3.2	0.002	0.5
				4.452	100.00

$(TaF_7)^{2-}$、$(BeF_3)^{1-}$ $(WO_2F_4)^{2-}$ 进行迁移，常在岩体顶部集中成矿，因此在云英岩体中除形成富氟矿物萤石、黄玉外，可形成大量稀有、有色金属矿物铌铁矿、铌钽矿、黑钨矿、绿柱石、锡石等矿物(表 9-33)。

在石灰岩地区，含氟热液与灰岩作用常形成萤石，并与磁铁矿、硼硼化物、日光榴石等矿物共生，在花岗岩接触处可形成萤石脉。

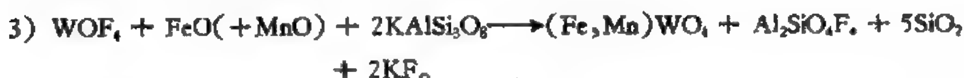
热液作用中当含矿热液沿裂隙运移，氟成为有色金属（W、Sn、Mo）及稀有金属（Be、Nb、Ta）的主要矿化剂，可以 WOF_4、SnF_4、$[BeF_3]^{1-}$ 等可溶解化合物的形式在热液中运移。由于高温状态下卤化物的反应或水解，介质条件发生变化（温度、压力、pH等），因此导致络合物发生分解，形成矽铍石、黑钨矿、锡石等。其反应式如下：



1) $SnF_4 + H_2O \rightleftharpoons SnO_2 + 4HF$,



2) $SiOF_2 + 2NaBeF_3 \rightleftharpoons BeSiO_4 + 3SiF_4 + 2NaF$,



3) $WOF_4 + FeO(+MnO) + 2KAlSi_3O_8 \longrightarrow (Fe,Mn)WO_4 + Al_2SiO_4F_2 + 5SiO_2 + 2KF$。

从上述反应可看出，含氟热液在运移过程中，在氧化还原电位较高的条件下，有利于黑钨矿、锡石的形成。在钨锡矿床中，上述矿物多在矿脉上部富集。此外，黑钨矿，锡石的富集常与氟的含量增加有密切关系。在钨矿床中，经常在萤石含量高时，黑钨矿含量也增

高。此外，因近矿化围岩中氟的含量往往升高，故氟可以作为钨、锡矿床的地球化学指示剂（图 9-36）。

氟还可以参加到热液作用中形成萤石脉，并与硫化物、黄铁矿、黄铜矿、毒砂等共生，形成有工业价值的萤石矿床。

克亚乌波夫在研究深部循环热液氟的动态中发现。在罗维泽尔岩体受深部循环水作用时，可以使水中氟的含量增高 10—5 克/毫升，因此热液在上升过程中可从围岩获得一部分氟。在300—400℃ 时，从溶液中析出氟，包含 F^{1-}、HF^{1+}、SOF^{1+}，其质量数相当于 19、20 和 67，当与含钙岩石作用可析出萤石及稀土的氟碳酸盐矿物。

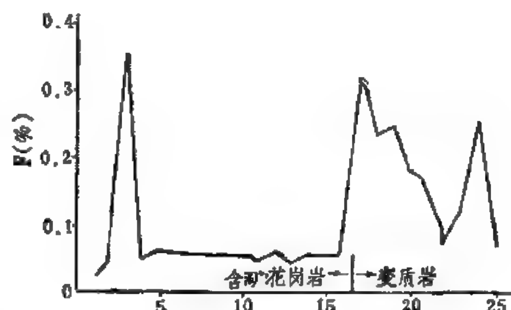


图 9-36　101 岩体 467 中段西 6 横水平方向的氟含量变化（据中国科学院贵阳地球化学研究所，1979）

氟在地球化学找矿中有着重要的作用。因为在岩浆及热液作用中氟是个主要矿化剂元素，许多稀有及有色金属（Nb、Be、W、Sn、Mo 等），均可与氟形成络合物进行迁移。此外，由于氟挥发性及活动性较强，因此在含矿岩体之围岩、矿床四周的围岩中可以形成氟的原生分散晕。根据冶金部南岭钨矿组研究，钨矿床或矿体的围岩中，一般能形成元素的扩散晕，除成矿元素 W、Sn、Mo、Bi、Cu、Pb、As、Be 外，矿化剂元素有 F、Cl、I、B、P、S，其中尤以 F 较为显著。据南岭地区十多个钨矿床的围岩蚀变（碎屑岩、碳酸岩、花岗岩）中，钨的含量达 0.02—0.06%，Sn 0.01—0.08%，F0.3—3%，后者为酸性岩中氟的含量的 3—30 倍。据广西珊瑚、江西崇余和千山等部分矿田的原生晕剖面的测量，在碎屑岩和碳酸岩中，W、Sn、Mo、Bi、Cu、Be、F 等元素有比较清楚的异常，它们围绕矿床呈环形分布，大部分元素的异常范围超出矿床范围的一倍以上，其中氟的异常宽度最大最稳定，在已知矿化带 200 米以外的异常才逐渐消失。在部分矿区的成矿岩体周围，常形成 F、B 原生分散晕，外接触带的氟晕宽度一般为 200—250 米，有些矿区可达 400—500 米或更大些。岩体以外100米间距处氟量最高，如西华山钨矿区近岩体的角岩化砂岩中为 F0.18b—0.417%；福建某钨矿区岩体接触带往外 100 米范围内的蚀变千枚岩中，氟的平均含量为

表 9-34　埃蒂金斯基、阿索克图伊斯基（1—7）和奥勒多金斯基（8—9）岩体中黑云母的成分

样品号	样品数	CO_2(%)	Cl(%)	B(%)	F(%)	Li(ppm)	Rb(ppm)	Nb(ppm)	Sn(ppm)	W(ppm)
1	5	0.51	0.14	0.001	0.74	350	600	570	27	4
2	6	0.63	0.29	0.0009	1.19	400	1000	1300	30	14
3	2	0.42	0.31	0.0008	1.63	950	1850	1350	88	17
4	17	0.21	0.22	0.0009	1.34	1100	1600	1350	74	17
5	23	0.21	0.20	0.0009	2.03	1500	1800	875	91	17
6	7	0.20	0.08	0.0011	3.00	3200	3900	2500	205	51
7	4	0.21	0.11	0.0005	1.44	1200	1500	800	155	11
8	4	0.34	0.04	0.0008	0.67	1950	1720	830	83	14
9a	4	0.40	0.34	0.0007	1.95	1500	1300	330	53	—
9б	5	0.34	0.09	0.0009	1.38	1000	1100	750	33	13

注：1——阿索克图伊斯基北部花岗闪长岩；2——角闪石-黑云母花岗岩；3—7——相应于黑云母花岗岩〈a〉〈б〉〈B〉〈g〉相；8——细粒花岗岩；9a，б—— 相应于粗粒斑状花岗岩北部和南部的岩体。

0.41%，为一般砂岩、页岩中氟的含量的5—20倍，在其周围明显地形成氟的原生分散晕。

苏联索卡杜斯基花岗岩岩体中，氟的含量常与钨、锡等元素呈正相关关系，岩体中氟的含量高时，铌、钨、锡含量亦高。花岗岩体中富氟层厚达50—100米。岩体中氟的含量达0.5—0.6%；此外可以利用岩石中黑云母的氟含量作为钨、锡含量的指示剂（表9-34）。奇坎斯基和阿姆内金斯基岩体亦有相似的规律，岩体黑云母中铌、锡、钨与氟的含量呈正相关关系。当钨的含量为19—25 ppm时，相应的氟含量达8.25—8.54%，当钨的含量下降为6—3 ppm时，氟的含量为0.38—0.86%。因此氟可以作为稀有和有色金属矿床原生晕的特征指示元素。

三、表生作用中氟的地球化学

岩石经风化以后，特别在一些潮湿气候条件下，常使包含在岩石中的氟很易溶解，转移到土壤中。在花岗岩风化剖面中可以看到，接近地表1—5米剖面的范围内，氟遭受到强烈淋失（表9-36），风化土壤中氟的含量决定于岩石原来的氟含量。在苏联土壤中氟的含量变化在30—320 ppm，平均为200 ppm，比酸性岩中的平均含量800 ppm，及地壳平均含量450 ppm均低。大多数风化剖面接近于母岩时，氟含量增加，一些粘土中氟的含量较高，砂质土壤中含量较低。在一些火山喷出岩地区含量较高。据不同国家的250多个样品分析的数据统计，在土壤中氟的含量大致为200 ppm，低于岩石圈中的平均含量。

表9-35 花岗岩风化剖面中氟的含量

样品（地区）	在样品中氟的总量（ppm）	
新鲜的花岗岩（德国）	860	95
离地表5米处的蚀变岩石	40	1
离地表2米处的碎粒岩石	30	1
离地表1米处的细粒岩石	30	0
离地表30厘米处的土状森林土	50	3

风化作用中一部分氟被溶解，另一部分氟可以为风化作用形成的新矿物（如粘土、伊利石等）所吸附，或在这些矿物中F^{1-}与$(OH)^{1-}$和O^{2-}进行类质同象置换。风化带中氟的溶解与吸附可同时发生，水中的氟可转移到氟磷灰石中发生F-OH的类质同象。因此，风化作用中氟的含量变化取决于可溶解离子组合、pH值以及粘土矿物的晶格特性等。此外，土壤中的氟可以来自大气水中所含的HF，从雨水中下来的F含量达100米^2，为2克。不同类型土壤中氟的含量不同。

自然作用过程中，萤石、磷灰石在不同作用条件下，溶解度不同。在$NaCl-H_2O$体系实验中CaF_2的溶解度将随温度升高，NaCl浓度增加而增加（图9-37）。岩石中矿物具不同溶解性质，氟盐（如萤石等）易于溶解，常为地表水溶解而将氟带走，而云母、磷灰石等则难于溶解，常会保留于表土，导致氟含量升高。

岩石风化以后，岩石、土壤中的循环水可溶解岩石中的氟，循环水中氟的含量决定于不同类型岩石中氟的原始含量以及循环水的性质。据英斯等人统计，在饮用水中的110个样品中氟的含量低于0.1 ppm者占样品的75%，个别达0.8 ppm。日本温泉水（30—95℃）达0.15—8 ppm，温泉水中氟的含量随温度升高而增加，美国某些地下水中氟的含

量约为 1.5ppm。地表水中氟的含量与地下水及不同类型岩石性质有密切关系，世界各地河流中氟的含量大致变化在 0.14—0.35 之间，平均约为 0.2 ppm。据不同岩石地区的地表水统计，以碱性岩、花岗岗岩地区的氟含量较高，石灰岩、玄武岩地区则较低。花岗岩地区为 0.9—1.4 ppm，石灰岩地区为 0.128ppm。

湖泊中氟的含量较河水中高［如某地湖泊支流中氟的含量为 0.1 ppm，而湖水中由于蒸发浓缩达 0.34 ppm，内陆湖中氟的含量较高，有时可形成氟盐（MgF_2 及 KBF_4）］。

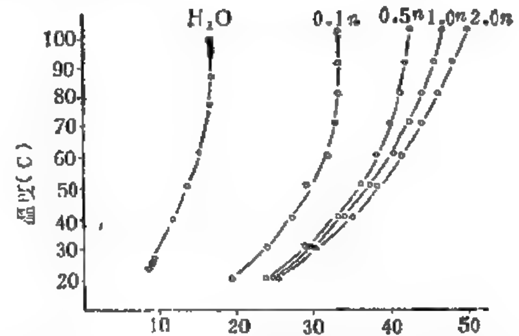


图 9-37　在固定浓度的 NaCl 溶液中，CaF_2-NaCl-H_2O 系统中氟的溶解度（溶液在毫克（CaF_2）/公斤（水））

海水中氟的含量与带进海洋地表水中氟的含量及海底火山作用有密切关系。据 1971 年统计，海洋水中氟的含量达 1.35—0.03 ppm，戈尔德斯密特计算海水中约为 1.4 ppm，据北大西洋 152 个海水样品分析，发现氟的含量随深度增加，并与含盐度成反比。海水中氟的平均含量比河水中高，因此，海生动物的牙齿、骨骼中氟的含量比陆生动物高（如松鼠骨中含氟为 0.019%；鲨鱼牙齿中含氟为 1.08%）。

雨水中经常含有少量氟，在近海地区由于风携带小滴海水到大陆地区，在日本降落雨水中氟含量达 0.089 毫克/升，美国雨水中达 0.00—0.004 毫克/升，在工业发达区氟的含量升高，达 1 毫克/升（平均为 0.29 毫克/升）。

大气中氟的正常含量为 < 0.01 微克/米。1956 年统计变化在 0.3—0.4 微克/米。工业发达区达36微克/米，变化在 3—111 微克/米。在德国北海上空的尘埃中发现氟盐，工业区由于大量使用 HF，因此在空气中以沉淀形式下降到大陆及海洋，达 1.65×10^{14} 毫克/年。

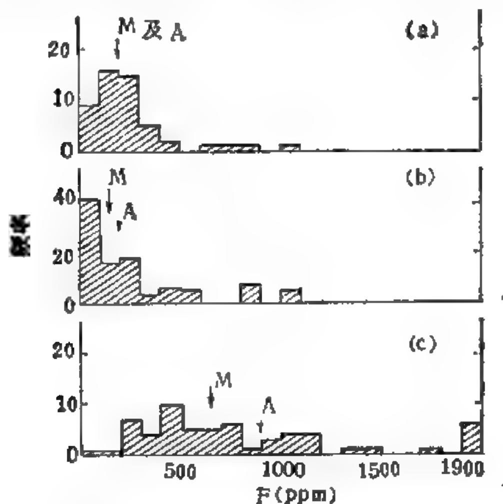


图 9-38　沉积岩中氟的分配频率
（据弗莱谢尔及罗宾逊，1963）
M——中值；A——平均值。（a）——50 个砂岩及硬砂岩样品；（b）——98 个灰岩样品；（c）——60 个页岩样品

岩石风化以后，可溶解的氟随流水被带到海洋，通过化学或机械吸附作用而被固定在沉积岩中，另一方面，难溶解的矿物（如磷灰石、云母）则随流水作机械沉积。在沉积岩中氟的含量一般比地壳平均的含量低，其中以页岩及火山沉积物的膨润土中氟的含量较高，砂岩及碳酸岩中较低。在碎屑岩中，氟的含量平均为 18—200 ppm，比酸性岩中平均含量低（如沉积岩中含有来自花岗岩或伟晶岩中的云母，则氟含量可达 1—12%，泥质碎屑岩中，氟的含量高达 800—940 ppm，比地壳中平均含量高）。所以沉积作用中蒙脱石、云母等矿物的含量控制着氟的含量，在泥质沉积岩中氟的含量高（图 9-38，表 9-37）。

表 9-38 沉积岩中氟的含量

岩石类型	氟含量 (ppm)		样品数
	变化范围	平均值	
灰岩		220	98
白云岩	110—400	260	14
磷酸岩	—	330	
砂岩及硬砂岩	10—1,100	200	50
砂岩及硬砂岩	10—800	180	49
页岩	10—7,600	940	82
页岩	10—7,600	800	79
海洋沉积	100—1,600	730	79
火山灰及膨润土	100—2900	750	270

石灰岩中氟的含量不高，平均为 220 ppm，白云岩中为 260 ppm，磷酸岩中为 330 ppm，海相沉积中 $CaCO_3$ 及磷酸盐对氟沉淀起着重要作用。

火山沉积岩中氟的含量较高，变化在 100—2900 ppm，平均为 750 ppm，这与火山喷发带出的大量HF有关。此外，现代海洋沉积中带有 2 微米大小的沉积物中氟的含量较高，达 400—1200 ppm，海洋粘土及碳酸粘土中平均为 557 ppm，比一般海相沉积岩高。

动植物中均含一定量的氟，它是动植物生长必需的元素。在土壤或海水中适当的含量有利于植物生长，当土壤中高达 0.1—0.05% F，或饮用水中高于 5×10^{-5}% 时，则会引起氟中毒，导致植物死亡，一般以 0.3—0.5 ppm 较为有利。大多数动植物中的氟是通过生活环境吸收或食物进入体内。一般海相动植物中氟比陆相中高 3—10 倍，碱水动物中比淡水中高。

四、变质作用中氟的地球化学

区域变质作用，氟可以在热液运动中运移，同时，氟比 H_2O、CO_2、S、SO_3、Cl、K_2O 和 H_2O 的活动性小。比较变质岩及沉积岩中氟的含量（图 9-34），发现变质岩比页岩低约 $\frac{1}{2}$，与砂岩含量相近，一般在绿片岩、黑色片岩、石英片岩中含量较低，大多数为 200—300 ppm，绿泥石角闪岩、角闪岩、云母片岩中氟的含量较高，达 1100—1600 ppm，变质岩中平均含量为 374 ppm，比泥质沉积岩低。变质岩中的氟主要存在于一些层状硅酸盐矿物中或角闪石中，在这些矿物中，氟可以与 OH 产生类质同象置换。

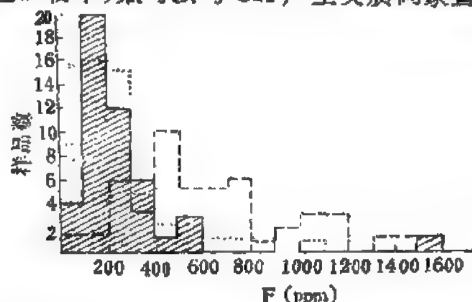


图 9-39 变质岩中氟的分配频率(阴影部分)与其在砂岩中(点线部分)及页岩中分配(虚线部分)的比较

第八节　氯

氯是在 1774 年最早分离出而于 1801 年正式确定的元素。 氯在周期表中位于第三周期第七族，属卤族元素。 氯有二个稳定同位素： Cl^{35} 和 Cl^{37}，它们的相对丰度分别为 75.53% 和 24.4%。 此外氯还有 9 个非稳定同位素： Cl^{32}、Cl^{33}、Cl^{34m}、Cl^{34}、Cl^{36}、Cl^{38m}、Cl^{38}、Cl^{39}、Cl^{40}。因 Cl^{36} 可衰变成 Ar^{36}，故可以应用 Ar^{36}/Cl^{36} 之比值测定铁陨石中宇宙射线暴露年龄及地球年龄。 氯的放射性同位素往往随着它在大气圈高度的上升而增加，这与高空宇宙射线有密切关系。

一、氯的地球化学特征

氯的地球化学参数如表 9-37 所示。

表 9-37　氯的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米^3/克原子）	原子容积（克/升(气)）	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
Cl	17	35.45	18.7	3.214(0°)	−100.98	−34.6	$3s^2 3p^5$	3.1	130
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位（伏特）			离子电位	EK 值
1−, 0, 1+, 3+, 5+, 7+	−	0.994	1.81(−1) 0.27(+7)	13.01	$Cl_2 \longrightarrow 2Cl^{1-}$, 1.3583			−0.55(−1)	0.25(−1)

氯多以 1 价阴离子(Cl^{1-})出现，此外还呈 5+、7+ 价态。因卤族元素具有很高的电子亲和力，故氯属于强氧化剂，氯电负性高，能与金属(尤其与碱金属化合成盐)形成离子键，比较典型者为 NaCl，其它 $CaCl_2$、$CuCl_2$、WCl_4、$SnCl_4$ 等。在氧化电位高的条件下，氯与氧结合成 ClO_4^{1-}（过氯酸），并可与金属化合成络合物在热液中迁移，因此，氯是热液作用中的主要矿化剂之一。

氯在自然界广泛分布，大部分以氯离子或络阴离子的形式存在，分散在硅酸盐、磷酸盐等造岩矿物中(如长石、云母、角闪石、异性石、磷灰石等)，并可形成独立的矿物。在自然界氯的矿物达 128 种，其中卤化物占大多数，达 50%，硼酸盐中为 10%、硫化物中为 10%、硅酸盐中为 17%、磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐中占 6%，硝酸盐、锑酸盐、碲酸盐、醋酸盐中为 2.8%，亚砷酸盐中为 3%。矿物中以卤化物中氯的含量较高，石盐、钾盐中氯的含量达 60—47%，光卤石中为 38.3%，角银矿中为 24.7%，此外，氯在自然界造岩矿物中可以成类质同象的形式置换，由于氯与卤族元素及 OH 等的离子半径相近（表 9-38），因此可成类质同象。

在硅酸盐矿物中 Cl^{1-} 与 $(OH)^{1-}$ 离子半径相差 28%，可产生类质同象(如层状硅酸盐矿物中就有这种现象)。而 F 与 Cl 由于离子半径之间相差较大，因此，类质同象不很明显。利耶莱丹发现在紫苏花岗岩的角闪石中 F 与 Cl 具负相关关系，而在一些锂云母中则成正相关关系。此外，基洛克娃等认为，硅酸盐矿物中 O^{2-} 的位置可以为 Cl^{-} 所代替。在

造岩矿物中，以方钠石中氯的含量较高，达5.99—7.3%，黑云母中为0.038—1.96%，白云母中为<0.005%，角闪石中为0.035—1.24%，长石中为0.006—0.0058%，石榴石、尖晶石、石英中为0.001—0.008%，方解石、磁铁矿中为0.002—0.17%，磷灰石中为0.053—1.23%。

表9-38 卤族元素及F、OH离子半径

F^{1-}	OH^{1-}	Cl^{1-}	Br^{1-}	I^{1-}	S^{2-}	Se^{2-}
1.23	1.4	1.81	1.88	2.13	1.56	2.11

氯还可以存在于矿物气-液包裹体中，在高浓度成矿溶液中可析出氯化钠晶体，通过淋滤提取成矿溶液分析得出，在石英、长石、方解石的气-液包裹体中，氯的含量占矿物氯总量的12%—48%，不同矿物气-液包裹体中氯的含量达40—158800 ppm。

据兰姆贝特莱（1971）的资料，氯在宇宙中的丰度为log Cl＝5.5－5.8（log H＝12.001），大约为6 ppm；太阳及猎户星云中氯的含量和宇宙丰度大体相近。

表9-39 不同类型陨石中氯的含量（ppm）

元素	球粒陨石(68)		无球粒陨石(7)		碳质陨石(24)	
	变化范围	平均	变化范围	平均	变化范围	平均
氯	0.44—270	105.9	3.8—34.5	16.7	108—900	415

注：括号中为分析数。

不同类型陨石中氯的含量不同，球粒陨石、碳质陨石中氯的含量较无球粒陨石高（表9-39）。

在铁陨石中氯的含量变化较大（2.1—580ppm），伯尔凯等曾发现铁陨石中氯的含量少于1 ppm，球粒陨石中氯的含量高，与含磷灰石相关（其中氯含量达3—6%）。陨石中氯能溶于水，溶于水的氯占陨石中氯总量的1.3—91%。

玻璃陨石中氯的含量较低，变化在1.4—4.3 ppm之间，平均为2.8 ppm。

月岩中氯的含量（据阿波罗-11、12、14资料）变化较大（6.11—50.6ppm），平均为24.6 ppm，比球粒陨石低，这可能与月岩在变质时氯曾经损失一部分有关。月岩及角砾状岩石中曾发现磷灰石，其中氯的含量达1.14—0.1%。

据约翰斯特(1966)的资料，氯在地壳中的丰度约为180 ppm，在地壳中最丰富的元素居第20位。

二、内生作用中氯的地球化学

不同类型岩石中氯的含量变化在100—2170 ppm（表9-40）。从表中可看出，在岩浆作用中氯的含量由超基性岩向中性岩、酸性岩、碱性岩增加；基性、超基性岩中氯的平均含量比地壳中低，而酸性及碱性岩则明显增加（图9-40），为地壳平均含量的1—11倍。尤

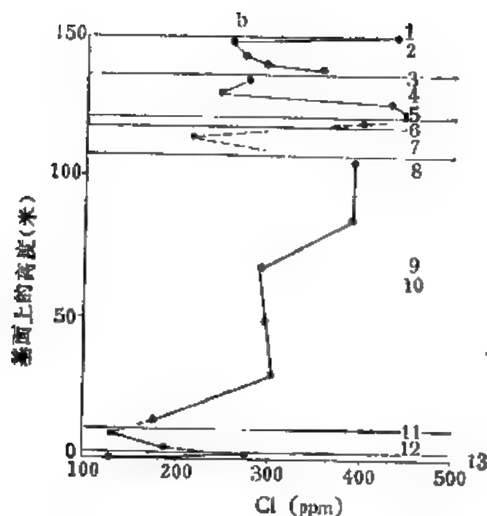


图 9-40　不同类型岩石中氯的含量

1——花岗斑岩；2——闪长岩；3——角闪岩；4——磁铁矿；5——辉长岩；6——伟晶辉长岩；7——淡色辉长岩；8——辉石岩；9——角闪岩；10——苦橄岩；11——角闪岩；12——橄榄石辉长岩；13——边缘带

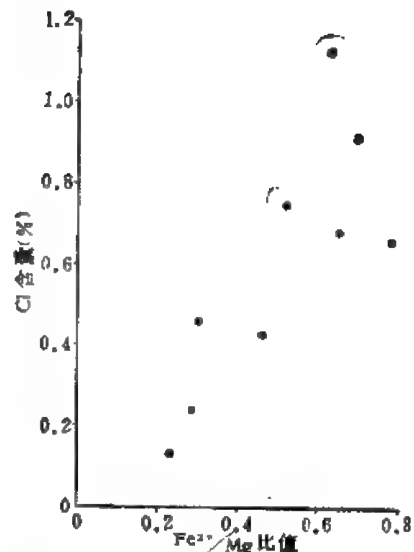


图 9-41　印度 Kondapalli 紫苏花岗岩中氯的含量随 Fe^{2+}/Mg 比值的变化

其在富硷岩浆及硅不饱和的岩石中氯的含量较高，从表 9-41 可看出不同类型岩石中 SiO_2 与 Cl 含量成正相关关系。印度某些紫苏花岗岩的角闪石中，氯的含量与 Fe^{2+}/Mg 比值也接近正相关关系。

从基性岩到酸性岩 Cl/F 比值规律下降；在基性岩中比值经常大于 1，侵入岩或火山岩气体中 Br/Cl 比值常为稳定不变常数。1972 年研究者发现，深成岩高氯含量与高铜含量相关。因此可以利用氯的含量作为地球化学指示剂。

在超基性岩蛇纹石化后，氯的含量比未蚀变岩石高达 10 倍，蛇纹石中氯的含量可达 0.8%。

由于氯离子本身化学价低，离子半径大，具有较低的价键力，因此氯倾向于晚期岩浆作用集中。

在喷出岩中氯的含量与同类侵入岩的含量相近似。玄武岩中为 75—750 ppm，安山岩中为 140—285 ppm，英安岩中为 90—264 ppm，粗面岩中为 < 20—900 ppm，碱性粗面岩中为 800—5200 ppm，响岩中为 160—5767 ppm，霞石岩中为 370—548 ppm，流纹岩中为 20—598 ppm，从上述喷出岩中氯的含量变化也可看出，从基性到酸性岩、碱性喷出岩具有升高的趋势。火山岩结晶时，可能有 80% 的原始氯失去。晶质火山岩硅酸质中氯的含量为 165 ppm，比玻璃质低（1900ppm）。

火山活动地带经常喷出大量气体，其中包括大量氯。如美国阿拉斯加万烟谷火山地带在77平方公里范围内，每年喷入大气圈为 1.25×10^6 吨的HCl，和 0.2×10^6 吨的氟酸，Cl:F = 65:1。火山喷气中氯的含量与温度有关，在低于 900℃ 时，氯的含量随温度升高而增加，F/Cl 比值随温度下降而减少（图 9-42）。火山气体中氯的含量常超过 HF，当火山作用时，氯比氟有更大的挥发性，博哈里拿（1965）发现，火山气体中氯的含量能指示出金属的含量，因为金属在含 HCl 的气成-热液体当中溶解度大，所以在高温富含 HCl 的气

表 9-40(a) 主要类型岩浆岩中氯的平均含量（ppm）

超基性岩		基性岩（玄武岩）		中性岩		酸性岩		
涂和魏	维	涂和魏	维	涂和魏	维	涂和魏		维
						富钙	贫钙	
85	50	60	50	520	100	130	200	240

表 9-40（b） 常见典型岩石中氯的含量

（据约翰和休安吉，1966）

岩石类型	Cl (ppm)
火成岩	
超基性岩(纯橄榄岩、橄榄岩、辉石岩)	100
基性岩(铁镁质)(玄武岩、辉长岩、辉绿岩)	160
中性岩(闪长岩、安山岩)	180
酸性岩	
高钙(花岗闪长岩)	220
低钙(花岗岩)	220
碱性岩	
正长岩	430
霞石正长岩	2170
沉积岩	
页岩和粘土	100
砂岩	20
灰岩	130
白云岩	660
变质岩	
片岩	354
片麻岩	207
角闪岩	300

表 9-41 某层状超基性-基性岩侵入体中氯的含量

岩石类型	分析数	SiO_2(%)	Cl(ppm)
边缘相岩石	2	43.1	203
角闪石、橄榄石辉长岩	2	40.5	161
角闪石苦橄岩	6	39.6	293
淡色辉长岩	1	44.5	215
伟晶辉长岩	1	42.2	400
角闪石、磁铁矿辉长岩	4	38.1	351
闪长岩	4	45.4	283
花岗状岩石	1	58.6	433

体中经常含有 Al 和 Fe。火山升华中，氯经常以 Cl^{1-} 离子与 F^{1-} 离子一起与一些微量元素，包括 Cu、Pb、Zn 成化合物或络合物而被带出。某些不同类型岩石中氯的含量如图 9-38。

岩浆作用中氯主要呈分散状态分布在各种造岩矿物中(如角闪石、黑云母、辉石、长石

等）。在碱性岩中还可形成氯的独立矿物（如方钠石、方柱石、氯磷灰石等）。在硅酸盐矿物中，氯常在羟基硅酸盐的晶格中与 OH 进行类质同象（如角闪石和黑云母）。在磷灰石、萤石、角闪石、云母等矿物中还可产生 Cl^{1-} 和 F^{1-} 的类质同象置换。

凯斯特·范、格罗斯等指出，在硅酸盐和富氯水溶液之间，当氯浓度高时，可能是呈不混溶液体。据罗德资料，在一些残余岩浆溶液中能含 50% NaCl。不少研究者为了确定氯在岩石中的存在形式，对岩石作了浸取实验，结果表明在闪长岩、正长岩、花岗岩中钾-长石、斜长石中氯的溶解度达21-220 ppm，比石英 12—50 ppm 高；因此可以假设一部分氯是成吸附状态存在的。氯在造岩矿物中的分布是不均匀的，据少量岩石矿物中氯的含量统计，岩石中的氯主要分散在黑云母、角闪石和长石中（0.0305—0.005 %Cl），石英含量则较少（0.0024—0.00 %Cl）。

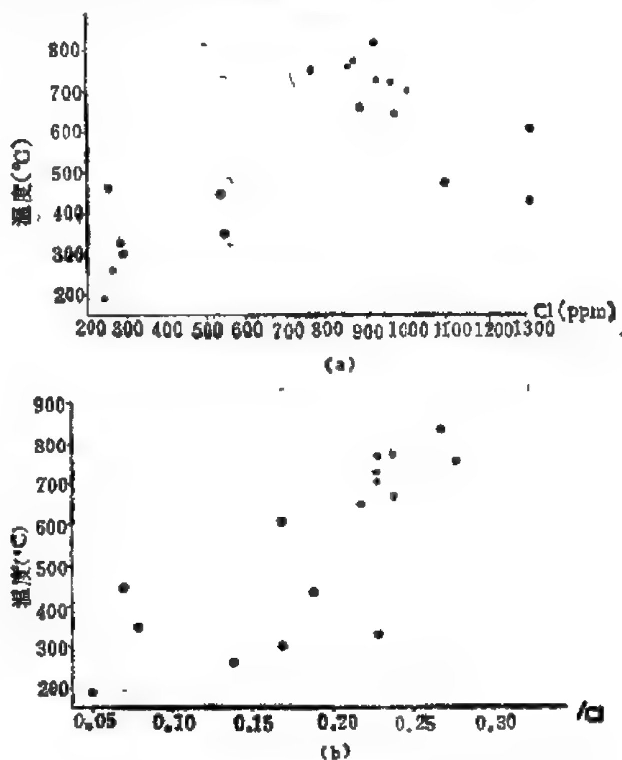


图 9-42 氯（a）和氟/氯比值（b）在火山气体中的含量随温度的变化（日本）

在伟晶岩阶段，氯的含量比岩浆作用阶段有所增加。由于氯离子具有低电价和大的离子半径，因此，在岩浆分异作用晚期，残余岩浆熔融体——溶液当中氯可以产生富集，富氯的溶液可以帮助碱金属元素或稀有元素成可溶化合物迁移。由于富氯溶液与早期形成的伟晶岩作用可产生交代效应，即形成钠长石化、白云母化、方柱石化伟晶岩。伟晶岩中氯的含量可达 383 ppm，比酸性岩高近一倍，氯在伟晶岩中，一部分可以分散在黑云母及长石等矿物当中，黑云母中氯的含量可达 1.96%—0.14%，比花岗岩的黑云母中高，此外，在伟晶岩中，还可形成独立的矿物（如方柱石）。

岩浆期后气成-热液作用中氯可以获得进一步集中，含氯热液与已结晶的花岗岩相作用，一方面可以使长石中的碱金属移动，另一方面富碱金属氯化物溶液与花岗岩作用，可产生钾长石化、钠长石化、白云母化。碱性岩体受含氯的残余溶液作用可产生次生方钠石化。在许多被交代及热液蚀变的花岗岩中，特别是云英岩中氯的含量减少（例如未蚀变花岗岩中氯的含量为 507 ppm，经热液蚀变花岗岩中为 190 ppm，云英岩中为 40—50 ppm，黑云母受绿泥石化后氯的含量减少）。

热液作用中，氯是一个重要的矿化剂元素，热液来源是多途径的，可以来自岩浆热液（包括火山热液）、地下水热液、变质热液（包括渗流热卤水），据耶利斯等实验表明，热液中的氯可以来自溶解火山岩及沉积岩。高温高压淋滤溶解实验中，不同类型岩石中氯之溶

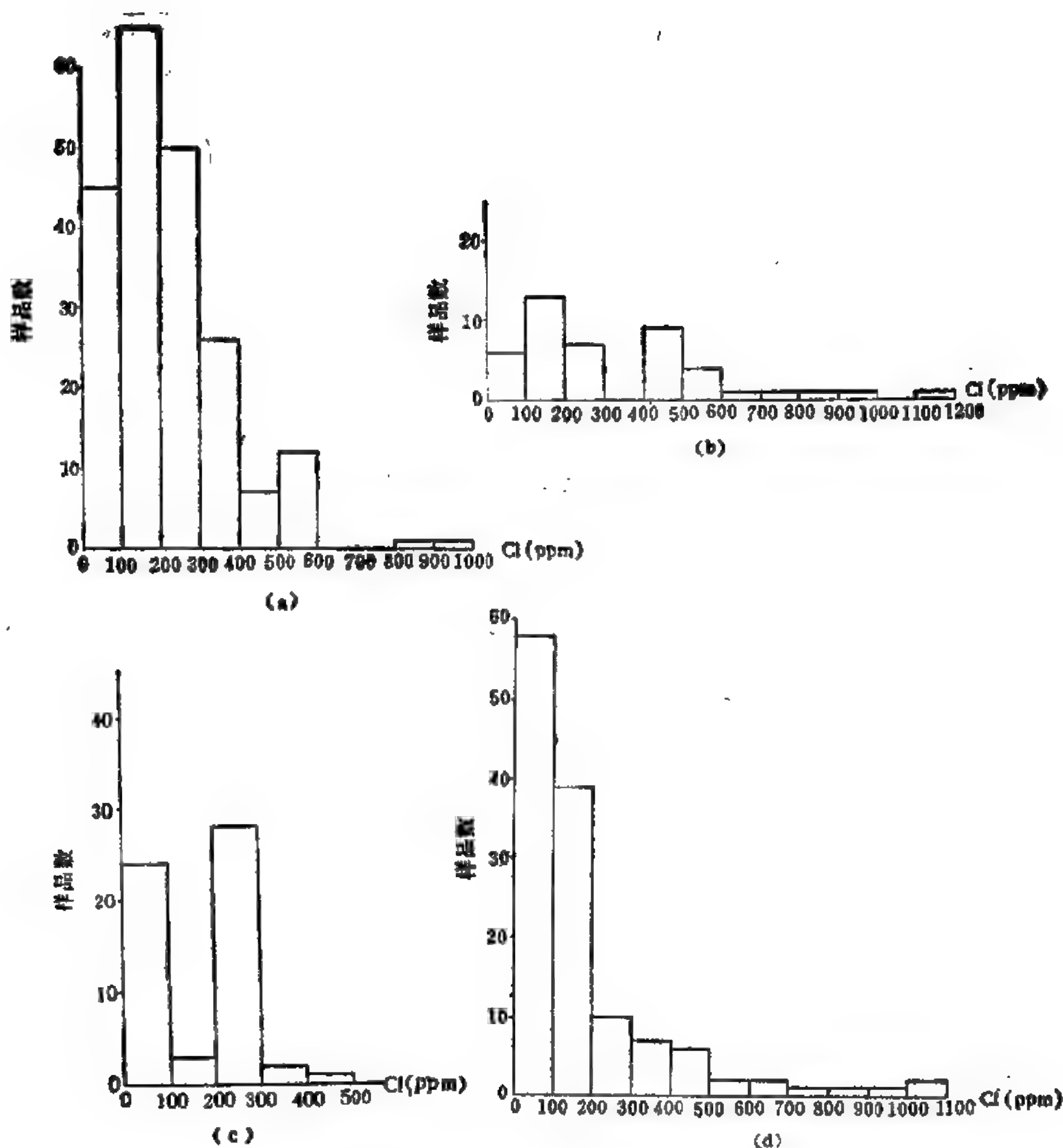


图 9-43　几种岩石中氯分配的直方图

(a)——花岗岩及花岗闪长岩；(b)——石英粗面岩及流纹岩；(c)——辉长岩；(d)——玄武岩

解度可达 50—100%。上述结果表明：当热水与围岩作用时，可以获得一部分氯，作为热液作用中氯的一个来源。在岩浆热液中可以带来一部氯，据现代热水中氯的含量分析，变化在 2.5—61840 毫克/升，平均达 3313 毫克/升，在火山地区热水中，氯的含量达 $n\times10^3$ 毫克/升。

此外，在矿物中气-液包裹体经常发现成矿溶液中含有 Cl 及 NaCl、KCl 等矿物，不同类型热液矿床中，成矿溶液的浓度达 10—70% NaCl。高氯含量的热液可以溶解大量金属元素（如 Cu、Pb、Zn、Fe、Au、Ag 等）成化合物或络合物进行迁移（如 $[FeCl_6]^{3-}$、$[PbCl_4]^{2-}$、$[CuCl_4]^{2-}$、$[AgCl_2]^{1-}$、$[AuCl_4]^{1-}$）。含氯热液沿成矿裂隙运移时，可以溶解围岩中的金属元素，盐度高时，被溶解的金属含量往往会增大，不少金属矿床的形成与高盐度的成矿溶液作用有密切关系（如铜矿及金矿）。据矿物中包裹体研究表明：分布在世界各

国20多个斑岩铜矿的形成与高盐度的成矿溶液密切相关，气-液包裹体中盐度达20—65 NaCl。不少金矿随成矿溶液的浓度升高时金含量增加。如某金矿床成矿溶液的浓度为10% NaCl 时，金含量为 $0.0n$ 微克/升。当浓度增加至30% NaCl 时，则金含量升高达 $n \times 10$ 微克/升，因此，高盐度的成矿溶液可以作为找寻斑岩铜矿及金矿的标志。

此外，金属在含氯溶液中的含量与溶液的温度、浓度、pH 值有关。实验表明，直到350°C 时，PbS 在 NaCl 溶液中的溶解度随温度而增加。许多硫化物在 pH = 5 之 $3M$ 的 NaCl 溶液中，在高温时有更大的溶解度，这是热液沉淀的原因。在25°C，氯化物之稳定次序如下：



$$Cu^{1+} < Zn^{2+} < Pb^{2+} < Ag^{1+} < Hg^{2+}。$$

在许多热液矿床中，矿物的沉淀次序符合于上述次序。金属氯化物在高温时，有较大之溶解度，当温度降低或氢增加时，则导致氯的化合物或络合物分解沉淀，如



$$PbCl_2 + H_2S \rightleftharpoons PbS + 2HCl。$$

铁的矿化常与富氯的方柱石化有关，这些矿床中的铁可以可溶络合物形式进行迁移，当高温水解时，可以使络合物分解成 Fe_2O_3 赤铁矿。



$$2Na_3FeCl_6 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6NaCl + 6HCl。$$

关于氯与铁矿的成矿作用关系，在王玉荣对河北符山地区闪长岩进行钠长石化的实验表明，高温中性氯化钠溶液与闪长玢岩及暗色矿物反应时，随着温度和氯化钠浓度的增加，铁的淋出量也增加，氯化钠溶液与暗色矿物反应时，黑云母析出的铁最多，角闪石次之，磁铁矿最稳定。实验表明在挥发组分中以氯对铁的搬运能力最强，次为 F^{1-}；再次是 SO_4^{2-}、PO_4^{3-}。由于 $FeCl_3$ 在高温热液中不稳定，容易发生水解和价态变低，因此 $FeCl_2$ 较为稳定，在酸性溶液中具有较大的挥发性。在260°C 以上随着温度升高，挥发性迅速增大，并与溶液中 NaCl 发生分馏，这证明铁主要以 $FeCl_2$ 形式在气相中搬运，含铁流体在运移过程中因温压不断下降和水的加入促使 $FeCl_2$ 水解沉淀。



$$3FeCl_2 + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 2HCl + H_2\uparrow,$$



$$2FeCl_2 + 3H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 4HCl + H_2\uparrow。$$

实验在400°C 时水解作用最强，随着温度上升或降低水解作用都要减弱。因此从高温气相转变为高温热液相时，有利于铁的沉淀富集。除温度和压力外，围岩若能提供中和酸及增加氧逸度的条件，亦有利于反应不断向右进行。

关于 NaCl 与 H_2O 的来源问题，可以来自地幔、岩浆分异、地下热卤水及含盐地层，愈来愈多的地质资料证明有地下卤水及含盐层的存在。

氯在渗流热卤水成矿作用中起着重要的作用。据红海凹地的现代成矿作用和对富含重金属热卤水的研究证明：深部形成热卤水在其渗流过程中汲取围岩的重金属，而后迁移至地表，在水体底部沉积成矿，也可以在地下以交代或充填方式成矿，这种非岩浆含矿溶液称为渗流溶液。渗流热卤水是高浓度的成矿溶液，不但含较多的重金属，且含较多之造岩元素，其浓度可超过一般盐湖，含氯可达195000毫克/升，为海水浓度的10倍；含钠达92900 ppm（红海），为海水的9倍；含铜可达29000 ppm，较海水高二个数量级。这些含氯化物的金属卤水沿裂隙运移可以溶解大量金属元素，组成氯的金属化合物或络合物迁移，这种含矿溶液中的阴离子组分简单（以氯为主）而稳定，重金属及造岩元素则复杂而多变，金属可以在地表水体的底部以沉积方式，或以热液交代充填方式成矿。这种成矿作

用有异于外生沉淀，也不同于内生成矿。物质来源(卤水通道)与构造有关，卤水的发生和金属的沉淀都应与地层岩相的特点相关。

三、表生作用中氯的地球化学

岩石经风化以后，氯被游离从岩石中释出。由于 Cl^{1-} 溶解度较大，因此易于为流水带走，在岩石表部氯的含量较低，在风化剖面中深部氯的含量较表部高。不同矿物在风化作用过程中氯的溶解性质不同，氯磷灰石在碳酸溶液中的溶解度可能比氟磷灰石大，方钠石较钠方柱石易风化。此外，由于土壤中氯的含量受气候条件影响，在干旱区氯可能聚集在土壤中，而沼泽、湖及蒸发沉积物内有时可形成氯的矿物氯铜矿 ($Cu_2(OH)_3Cl$)。因此在干旱地区及干旱季节，氯常集中在这些地区的表土或近表土带，并可成为盐壳；而在潮湿区域氯离子易于被淋滤，为流水带到海洋中去。在近海地区可以形成一个氯的封闭循环，即在海水逸散到空气中的氯通过下雨下雪重新沉淀下来，因此土壤中常含相当数量的海洋中的氯。

风化离解的氯，大部分溶解于水中，氯差不多大部分成氯的阴离子成络阴离子的化合物形式存在，少量在矿物表部成吸附形式存在。在海水中，由于海浪作用使表面气泡破坏，因此部分氯存在于气相或气溶胶中。氯气的产生可能是因 NaCl 与臭气作用，或 HCl 与 S 作用之故。大气中之氯可以通过雨、雪、冰雹在大陆表面固定，某些呈溶胶状态之氯可迁移得比较远，在大气中氯的含量达 0.8—4.4 微克/米^3，在气溶胶中达 0.56—5.09 微克/米^3。在雨雪中氯的含量达 0.06—36.4 毫克/升。

河水中普遍含氯，世界各大河流中氯的含量为 7.8 毫克/升，变化在 4.9—12.1 毫克/升，河水中氯之来源是多方面的，可来自岩石风化、火山喷气、温泉或人类使用含氯肥料等。据统计，日本河水中氯的含量为 5.2 毫克/升，其中沉淀物中含量为 1.4 毫克，占 47.5%，工业污染中为 0.9 毫克，占 17.3%，温泉热水中为 0.37 微克(7.1%)。此外，河水中之氯可以来自海洋蒸发的氯气，通过雨、雪作用溶解于河水，然后再带至海洋形成一个氯的闭合循环。

海洋中含有大量氯的阴离子，其含量达 19353 毫克/升，在一些死海地区则更高，达 208020 毫克/升。海洋中大部分氯来源于火山，也可能很大比例地来自地球的去气作用，在海洋中氯阴离子经常与金属化合成溶解度较大的金属氯化物或络合物，当介质条件变化时，可以使之沉淀形成近代海底矿床。

在油田卤水及同生水中氯之含量高于海水，同生水之盐度随深度而增大，随着压力增加，岩石中 NaCl 可产生移动。实验结果表明，高于 860 大气压时，NaCl 可从岩石的毛细孔中产生移动。油田卤水以及同生水中盐度较高，是由于蒸发盐溶解，粘土矿物及油页岩的电特性。因此粘土及页岩可作为半透渗膜，研究者推断卤族元素的超过滤选择性次序如下：$Cl \geqslant Br > I > F$，氟易于通过，氯则倾向保留在岩石中。怀特(1965)提出离子通过粘土薄膜的相对活性如下：Ca^{2+}；$SO^{2-} < Cl^{1-} < NH_4^{1+}$，$S^{2-}$，$HS^{1-} < Na^{1+}$，$HCO_3^{1-}$，$F^{1-}$，$I^{1-}$，$H_2O$。

同生水中，氯的来源可能一部分与绿泥石溶解相关，海相绿泥石中氯的含量达 1000 ppm，经变质释放大量氯到同生水中。

氯在石同类型沉积岩中含量变化较大，(0—125800ppm)。从 14 种不同类型沉积岩的 442 个样品统计，平均含量为 496 ppm，比酸性岩高一倍，比克拉克值高 2.7 倍。在陆相及海相沉积岩中氯可以通过阴离子交换或吸附等方式而被固定。

粘土沉积岩及泥炭中，氯的含量可达 42—120 ppm，在海相沉积岩中，含量较高，海泥中氯的含量达 44600 ppm，淡湖相泥中为 550 ppm，即氯的含量常随水体盐度的增加而增加。此外与沉积岩所含的矿物变化相关(如蒙脱石转化成绿泥石时，氯的含量由 85ppm 增至 200 ppm，这是由于 OH 加入绿泥石晶格中有利于氯成类质同象)。在粘土矿物中氯的含量较高，为 25—380 ppm，非粘土矿物则较低，约为 50ppm，粘土中氯以吸附状态存在，大部分沉积岩样品在水中的氯可被溶解达 50—100%。

砂岩及砾岩中氯的含量变化在 54—945 ppm，这些岩石中氯之溶解度达 68—77%，即岩石中非溶解氯的含量较低。石灰岩中氯的含量为 96 ppm，较白云岩（716ppm）低，在硅质燧石中氯的含量较低。

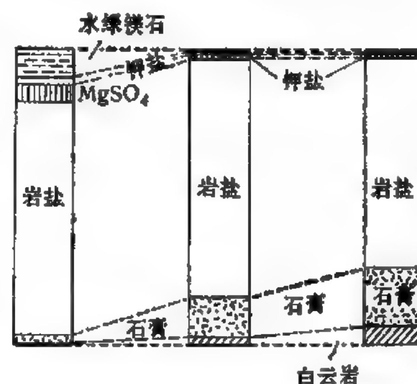


图 9-44　蒸发岩的沉积剖面

自然泻湖或大陆盐湖在适宜的气候条件下，氯化物溶液的蒸发可形成蒸发岩矿床，海相蒸发沉积物的正常沉积次序，最先沉积是碳酸盐(石灰岩和白云岩)、无水硫酸钙(硬石膏)，随后共同沉积的是硫酸钙(石膏)、和氯化钠，其后形成的是亲卤盐。如果地质和气候条件允许的话，继续蒸发则形成镁钾的氯化物($KMg(H_2O)_6Cl_3$、$Mg(H_2O)_6Cl_2$)和硫酸盐，组成蒸发岩主体的顶部(图 9-44)。在蒸发盐中，氯作为矿物中阴离子部分组成大量的卤化物。

智利硝石矿床中的氯，可以成过氯酸离子 $(ClO_4)^{1-}$ 存在，粗智利硝酸盐土中一般含 ClO_4^{1-} 达 0.5—6%，在硝酸盐中 ClO_4^{1-} 可能与 SO_4^{2-} 产生类质同象并以 Na 替换 Ca 作电价补偿。

氯阴离子是许多动植物生长的必需的元素，包括哺乳动物、昆虫、被子植物、海藻、细藻等。氯化物大量参加到哺乳动物的血液并集中在毛发中，海藻大量吸收卤族元素，在陆生植物中，氯常为植物吸收，果心花梗中氯的含量较高，而种子、木质中则较低，植物中氯的含量达 670—10000 ppm，动物中为 12000—90000 ppm。

四、变质作用中氯的地球化学

在变质岩中，氯的含量比沉积岩低，即变质作用中氯消失，据 19 个不同类型变质岩中氯的分析统计，含量变化在 10—400 ppm，平均为 118 ppm，片岩、片麻岩、角闪岩中氯的含量为 207—354ppm。在一些富云母的角闪岩成磷灰石的变质岩中，氯的含量则高，角闪岩-绿色片岩中，氯的含量变化在 63—340 ppm，平均为 129 ppm，一些闪岩产生的变质时，角闪石中氯的含量减少，从矿物释放的氯会积聚在变质残余液体中，使变质热液中氯的含量增加，有利于重金属的迁移与富集成矿。

第九节　溴

一、溴的地球化学特征

溴与氟、氯及碘组成卤素组元素，它们位于门氏周期表的第四周期第七族中，它主要有二个同位素即：Br^{79} 及 Br^{81}，它们在自然界中的相对丰度分别为 50.54% 及 49.46%。

溴是一种挥发性的液体，主要地球化学参数见表 9-42，与其它卤素元素一样，溴的电子构型是 ns^2np^5，很易取得一个电子而构成负离子。它是一种氧化剂，卤素的四个元素中原子半径按 F⟶Cl⟶Br⟶I 的顺序变大，而电子亲合力，电离势按此方向变小，

表 9-42　溴的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米³/克原子）	原子密度（克/厘米³）	熔点（℃）	沸点（℃）	电子构型	电负性	地壳丰度（ppm）
Br	35	79.904	23.5	3.119	−7.2	58.78	$4s^24p^5$	2.9	2.5
地球化学电价	原子半径［Å（12配位）］	共价半径（Å）	离子半径［Å（6配位）］	电离势（电子伏特）	还原电位（伏特）			离子电位	EK 值
1−，1+，3+，5+，7+	—	1.142	1.96(−1) 0.39(+7)	11.84	$Br_2 \longrightarrow 2Br^{1-}$，1.087			−0.51(−1) 17.95(+7)	0.22(−1)

电负性也变小。故溴取得电子的能力及氧化能力较氟及氯为小，但较碘为强。周期表各元素中除惰性气体外，以卤素组元素的电离势最高，因此在天然的化学反应中，F、Cl 及 Br 均不可能失去电子而成正离子，就是在与电负性较高的元素化合时，可以共用电子，也不失去电子，但共用电子对可偏向电负性较高的原子，在这些化合物中 Br 显示了正价（如卤素在含氧酸及其盐等中 Br 可以出现 1+、3+、5+、7+价；在与离子半径小，电价高的离子化合时，易被极化，其化合物有明显的共价键性质）。Br 可以和贵金属以外的金属化合，形成卤化物。

溴虽是液体，但在高温时易形成 Br_2，具有明显的挥发性，这是溴不能在岩浆作用过程中富集的主要原因。溴与碱金属、碱土金属形成的化合物能溶解于水，还能以配位体的形式与金属形成稳定的络合物，故在自然界有较强的迁移能力。

溴在自然界易被有机化合物、矿物吸附剂及淀粉等所吸附，其被吸附特性详见碘一章。

溴主要以分散状态存在于地质体中，它不形成矿物堆积，主要存在形式有以下几种：

1）被有机质及矿物吸附剂所吸附，存在于有机体，土壤及淤泥之中。这是溴的一种比较主要的存在形式。

2）呈独立矿物存在。溴的矿物稀少，目前已知仅有三个：溴银矿（AgBr）、氯溴银矿（Ag[Cl,Br]）和卤银矿（Ag[Cl、Br、I]）。只见于一些干旱气候条件下的矿床氧化带中，一般不具工业价值。

3）溴化物及溴的有机化合物存在于土壤、盐湖、海水及由海水蒸发而成的矿床之中。

4）以类质同象形式加入到含氯的矿物之中。因为 Br^{1-} 的离子半径（1.8 Å）与氯的离子半径（1.96 Å）比较接近，所以 Br^{1-} 与 Cl^{1-} 的关系密切，可以互相置换［如氯溴银矿（Ag[Cl、Br]）］。异性石与方钠石等含 Cl的矿物内有溴的存在。但柯伦斯(Correns)指出，由

于溴在高温时易气化、蒸发，他怀疑溴是存在于液态包裹体之中，并非参加到矿物晶格之内。

(一) 溴在宇宙及地球中的丰度

修斯和尤里(1964)估计，溴的宇宙丰度为13.4原子($Si = 10^6$)，卡梅伦(1967)估计，为20.6原子($Si = 10^6$)。

与氯相似，溴在球粒陨石中的分布有明显的差异性(表9-43)，以C_{C_1}型球粒陨石中含量为最高。无球粒陨石中溴的含量与球粒陨石相近，其中部分溴呈水溶相，2/3以上陨石中有50%的溴可溶解于热水。铁陨石中含溴量为39—150 ppm，比石陨石略低。

表9-43　各类球粒陨石中溴的丰度

(据拉墨尔等，1967)

类　型	Br 的原子数(以 $Si = 10^6$ 为标准)	类　型	Br 的原子数(以 $Si = 10^6$ 为标准)
C_{C_1}	21	普通球粒陨石	0.4
C_{C_2}	6.2	C_{e_1}	8.5
C_{HL}	6.1	C_{e_2}	3.0

月球玄武岩中溴丰度为13—100多ppb(据格内珀西，Ganapathy等，1970)，比地球玄武岩低。月壤中溴的丰度为107—490 ppb(同上)，月样中可被水淋出的溴的量有时可达50%，但一般在20%以下。

地球中溴的丰度为0.7 ppm(黎彤，1976)，地壳中溴的丰度见表9-44，它的丰度虽小，但迁移能力较强，故广泛分布于大气圈、水圈、生物圈及岩石圈内，但主要集中于海水之中，海水的蒸发是溴的主要富集作用。

表9-44　地壳中溴的丰度

作　者	费尔斯曼(1939)	维诺格拉多夫(1962)	泰勒(1964)	苗松(1966)	К. Г. 魏德波尔(1967)
溴的丰度(ppm)	10	2.1	2.5	2.5	2.9

二、内生作用中溴的地球化学

各类火成岩中溴的含量见表9-45。

各类火成岩中溴的含量很为接近，并且与地壳中的含量也近似。由于在高温条件下

表9-45　各类火成岩中溴的丰度

(据费尔贝，1965)

岩　石	Br 的含量(ppm)	岩　石	Br 的含量(ppm)
辉绿岩	0.46—0.44	正长岩	0.75—0.94
玄武岩	0.25	花岗岩	0.43—0.54
辉长-闪长岩	0.6		

溴易于挥发，因此在岩浆作用过程中没有富集。它与氯一样，只有少部分分散在岩浆岩的造岩矿物之中，其余大部分都残留在热液及岩浆射气之中。日本及苏联堪察加等地火山气体中含有溴就是证据，伟晶作用过程中溴也无独立矿物存在，呈分散状态，火成岩中溴的含量与氯的关系密切（图 9-45）。但火成岩矿物中溴与碘的含量不一定具有同步增长的关系［例如富碘的方钠石（I 为 0.9 ppm）比含碘少的拉长石（I 为 0.44 ppm）含 Br 少（吉利亚耶夫，1956)］。

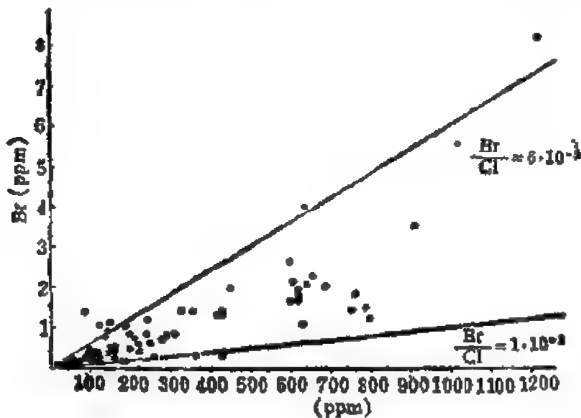


图 9-45　日本火成岩中溴和氯的关系（据吉田等，1971）

热液作用中，溴并不形成独立矿物，也不产生富集。同样由于它的挥发性，在热作用中它能沿着断裂带迁移较远，或穿过很厚的盖层进入土壤，被植物等吸附而固定在土壤中，在矿体上方的土壤中形成宽阔的次生分散晕，可以作为很好的找矿标志（如江西某地通过土壤中卤族元素的异常，成功地找到斑岩铜矿，辽宁某地用卤素测量找到隐伏 100 多米的 Au 矿石英脉）。

三、表生作用中溴的地球化学

在金属矿床的氧化带中有时可以形成非常难溶的溴银矿及银的其它卤化物的混合物。重金属硫化物（如方铅矿）中有时含 Ag，在干燥的气候条件下，矿床氧化带的土壤水中若含有相当数量的氯、溴离子时，易形成溴化银。如果没有足够的银离子，则溴较氯易集中于沉淀的卤化银中。

土壤中溴的含量平均为 $n\times10^{-4}\%$（罗津，1970），在其中溴与有机质的含量有着同步增长之关系，溴与碘也有正相关关系。但土壤中溴与氯的关系较为复杂，$Br/Cl\times10^{3}$ 比值变化较大，大约为5—200。土壤中腐殖质 $/Br\times10^{3}$ 比值比地表植物中的低，说明土壤中溴的来源除植物供给的外，还有其它来源。

大气中的溴主要以溴化物形式存在，其含量见表 9-46，从表中可以看出，大陆空气中 $Br/Cl\times10^{3}$。比值大于沿海大气，这是因大气雨水中带出 Br 比 Cl 更困难。因为溴的氧化不及碘容易，所以大气中的溴相对富集的能力比碘小。

自然水体中溴的含量见表 9-47。

因为溴主要在海水中富集，所以海水是目前工业上所生产的溴的主要来源之一。但

表 9-46　大气中溴的含量

（据戚切斯特等，1967）

样　品	Br 的含量（毫克/米³）	$Br/Cl\times10^{3}$
沿海大气	1.1—18，　平均 7.0	2.4
大陆空气	6.85—24.5，平均 16.9	11.3

表 9-47 自然水体中溴的含量

（据罗津，1970）

介质	溴的含量（ppm）	Br/Cl×10³*	介质	溴的含量（ppm）	Br/Cl×10³*
河水	2×10^{-4}	1—5	油田水	$n\times10^{2}$	—
海水	66	3.42	盐湖水	$n\times10^{4}-n\times10^{5}$	—
大气降水	0.45	5			

* 据吉田等，1971。

所利用的只是死海中的水，溴的最大富集是海洋蒸发的最终产物，因而各种天然卤水、盐卤水及后期结晶的氯化物，尤其是盐类蒸发沉积物中的光卤石都是溴的工业来源。

海水的溴主要以溴化物，也有少部分呈溴酸盐的形式存在。地幔去气作用形成的原始水圈中就已有足够数量的溴(及碘)，后来的火山喷气作用也给海水带来了部分的溴(及碘)。世界各海洋水中溴与氯之间有一定的相关关系，Br/Cl × 10³ 比值对世界大洋来说相当稳定，而对内海来说则变化相当强烈。海水蒸发的最初阶段，Br/Cl × 10³ 比值不变，以后随着氯化钠的晶出及成岩作用的开始，比值连续上升，溴化物聚集在残余的原卤水中，只是在盐类结晶的最后阶段才沉淀到残渣中。

河水及淡水湖中溴的含量比海水低得多，河水中溴的含量变化范围很广，湖水较稳定。

地下盐水中，往往在氯化钠和重碳酸钠型水中有一定数量的溴和碘，大量的溴往往含在与钾盐矿床有联系的地下水中。就化学成分而言，这些水与氯化钙水截然不同，非常象光卤石加工时所得的碱液。溴(也有碘)的富集往往与地下热水有关，溴与碘可以同时富集，也可以分别富集。油田水中溴往往超过碘，并且含量变化范围极广。自流盆地的淡水及弱矿化水中，溴的含量不超过 20 ppm，在高矿化水中则大大增加。里海区麦扩普岩系的高矿化水中溴的含量可达 100 ppm。苏联里海地区的一些地层水中，有溴的浓度随着矿化度的增加而增高的现象。溴的含量也随着埋藏深度的增加而增高，这两点可证明水的变质作用是溴的聚集途径之一。

Br/Cl × 10³ 比值也取决于地下水的化学成分，该比值最大时，溴的含量相应地最大，是油田氯化钙水的特点。重碳酸钠型水的 Br/Cl × 10³ 比值较低，溴的含量也低得多。

盐湖中溴的含量非常不稳定，随着季节而发生变化。蒸发季节溴的含量高，反之则低。盐湖卤水中溴的浓度也随着盐湖发育的不同阶段而发生变化。海水蒸发时，在盐类残渣中主要集中的是溴(由于碘的被吸附性能及挥发性比溴强，因此在海水蒸发产物中含量极低)。海水浓缩过程中溴的主要地球化学特征如下：

1) 溴本身不形成独立矿物，而进入氯化物晶格中，取代 Cl^{1-}。

2) 溴在固相中的聚集量决定于所在的晶出溶液中溴的含量。

3) 结晶时分离出来的每一种氯化物都具有特有的分配系数 (K)，即 $K=\frac{C_{TB}}{C_{CO}}$，式中 C_{TB}——晶体中溴的浓度(%)；C_{CO}——残液中溴的浓度(%)。结晶作用不同阶段析出的氯化物的分配系数 (M. T. 瓦利什科，1956) 分别为：石盐 (NaCl)——0.037；氯钾盐 (KCl)——0.20；光卤石 ($KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O$)——0.32；水氯镁石 ($MgCl_2\cdot 6H_2O$)——0.420。

4）所有氯化物的分配系数都小于1，这就意味着进入固相矿物的溴含量总是低于留在溶液中的溴含量，所以海水浓缩过程中盐类矿物结晶时，水溶液中溴的浓度将逐渐增加。

5）两种氯化物同时由海水中结晶析出时，每种氯化物中溴的含量取决于本身的分配系数及溶液中溴的浓度。

6）每种氯化物的分配系数是固定不变的。因为海水中溴的浓度随着海水的浓缩而增加，所以在某种氯化物结晶时，其中溴的含量也增高。在最初分离出来的氯化物中，溴的含量比晚期蒸发阶段结晶的氯化物中溴的含量要低(图9-46，9-47)。

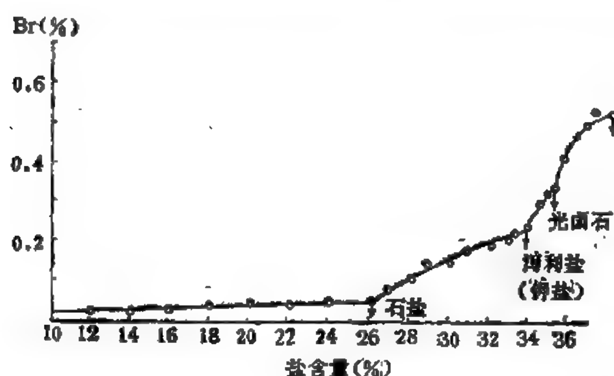


图9-46 海水浓缩产物中溴的聚集过程（据瓦利亚什科，1956）

7）因分配系数小于1，故氯化物再结晶时，其中溴的含量会降低。

上述溴的这些地球化学特征广泛用于钾盐矿床的找矿与勘采上。从图9-47中可以看出，$Br/Cl \times 10^3$近于0.4时形成的石盐是在钾盐快沉淀时形成的。如果石盐中$Br/Cl \times 10^3$比值近于0.4时，就说明有钾盐矿床形成的可能性。溴的这些特征也可以用作地层的对比或韵律层的划分，因从同一性质卤水中沉淀出来的盐层，应含有相近数量的溴或氯溴比值。蒸发盐石盐中溴的含量也可用作古水盆地古盐度的研究。

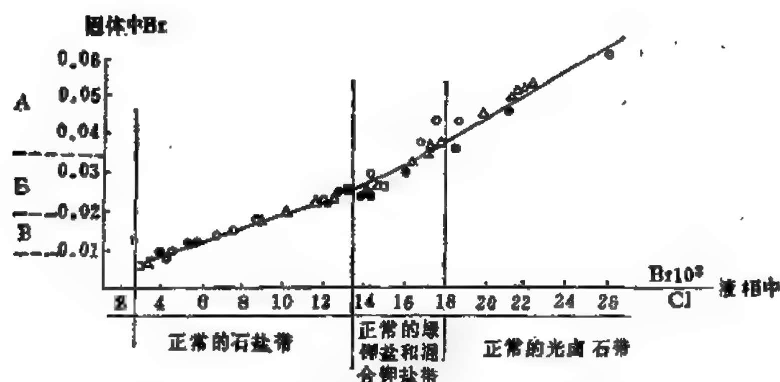


图9-47 浓缩海水中溴在固体石盐中的正常含量取决于溴-氯系数的大小

A——可能存在光卤石　Б——可能出现钾盐沉积物；B——存在钾盐和镁盐的可能性小

特别值得注意的是，盐湖卤水中溴的浓度随着Mg和K含量的增加而增加。在炎热和干燥的气候条件下，在堰塞湖内溴的浓度可能达到最高值[例如在古皮尔湖（土库曼尼亚契基什利亚尔区）内溴的浓度为9.26×10^3 ppm]。溴含量高的盐湖分布在印度、突尼斯和美国以及死海等地。溴在死海的表层卤水中含量为4×10^3 ppm，而底层水为7×10^3 ppm。陆成盐湖中溴的含量比一般海成湖中低得多。海成盐湖的$Br/Cl \times 10^3$比值

表 9-48 各种类型盐湖水中 $Br/Cl\times10^3$ 比值

(据罗津，1970)

类 型	$\frac{Br\times10^3}{\Sigma 盐}$	$\frac{Br}{Cl\times10^3}$
苏打湖	0.49	1.67
硫酸盐湖	0.87	2.20
硫酸盐氯化物湖	1.95	3.25

近于 3，与海水差不多。陆成盐湖的此比值较低 (2-2.5)。盐湖中 $Br/Cl\times10^3$ 比值的变化范围很广，自 0.42—6.1，因盐湖的类型不同而有所区别(表 9-48)。

各类沉积岩中溴的含量均较低(表 9-49)，并与火成岩中相近。沉积岩中溴处于分散状态，砂岩中溴的含量稍高，相当于粘土岩的 2.5 倍 (与碘不同)。Br/I 比值在砂岩中是 2.06。沉积岩中溴的含量与其中的有机质亦有依赖关系。这在粘土岩中表现尤为明显，砂岩中有些例外。

表 9-49 主要类型沉积岩中溴的含量

(据 E. C. 依梯金，1955)

岩 石	Br 的含量 (ppm)	$Br/Cl\times10^3$*
粘土	8.4	10—50
砂岩	18.5	
石灰岩	4.0	

* 据约希德，1971 年资料。

盐类沉积物中常含有一定数量的溴。M. T. 瓦利亚什科 (Baihmko, 1962) 指出，在 KCl 含量相同的情况下，溴在钾盐镁矾中的含量和 $Br/Cl\times10^3$ 比值 (20—24ppm) 比钾石盐 (12.6—16.1ppm) 要高些。溴在钾石盐中的含量随着 KCl/NaCl 比值增加而增高，在光卤石中也有类似的规律。溴在 KCl 和 NaCl 中的分布是不均匀的，KCl 中溴的含量大于 NaCl。

(一) 溴的生物地球化学

陆生及淡水植物中含有一定量的溴。植物的绿色部分死亡之后，有机残骸是溴的强大的浓缩体。溴在植物中的含量往往比在其周围的分解质——土壤、水及空气中高几十倍。陆生植物中溴的含量变化极广，平均为 19—9.5 ppm (罗津，1970)。植物不同部分含溴量不同，绿色部分含溴量一般比根部高。不同地区生长的同一植物含溴量截然不同，淡水植物含溴量比陆生植物含溴量高，$Br/Cl\times10^3$ 变化更广。海生植物中(如海藻)也常有溴；海藻中也富碘，但二者之间没有严格的关系。海生植物中溴的含量变化广，平均为 5.35×10^2 ppm (罗津，1970)。某些海藻中溴的含量有季节性变化。

溴也存在于许多无脊椎和脊椎动物的组织之中，所有海生无脊椎动物(Invertebrata)中溴的含量相当高，约为 100 ppm。陆生动物和淡水鱼中溴的含量约为 n—0.$n$ppm，而海生的鱼和动物比陆生的高 100 倍，接近海水的含量。某些脊椎动物甲状腺内发现有溴，猪的甲状腺中溴的含量为 0.49 ppm。生命物质中溴呈有机络合物形式存在，并且和碘在有机

络合物中呈类质同象形式互相取代。

石油中常含有溴，阿尔-沙里斯坦尼(阿尔萨利斯坦尼，Al-Shahristani 等，1972)对伊拉克北部油田的研究结果表明，原油中溴的含量不超过 0.5 ppm，较稳定，并且与 V、Ni 有正相关关系，它们与石油的分子量较大的高分子化合物相伴生，通常石油越浓，其中溴、钒及镍的含量越高。石油在沿着断裂带向上运移的通道上常具有浓度梯度的变化。与此同时，其中溴、钒及镍的含量也规律性地减少，溴的含量比 V、Ni 更显著，因此溴用作油田运移的指示剂比 V、Ni 更为灵敏。

第十节　碘

一、碘的地球化学特征

碘、氟、氯及溴共同组成卤素组元素。它位于周期表第五周期第七族中，有 24 个同位素——由 I^{117} 至 I^{130} 及 I^{130} 至 I^{139} 组成。其中有 18 个同位素的半衰期不到一天，而 I^{127} 是唯一稳定的同位素。其相对丰度为 100%。

表 9-50　碘的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积(厘米³/克原子)	原子密度(克/厘米³)	熔点(℃)	沸点(℃)	电子构型	电负性	地壳丰度(ppm)
I	53	126.90	25.7	4.93	113.5	184.35	$5s^25p^5$	2.6	0.5
地球化学电价	原子半径[Å(12配位)]	共价半径(Å)	离子半径[Å(6配位)]	电离势(电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
1-，(1+)，(3+)，5+，(7+)	—	1.333	2.20(-1) 0.50(+7)	10.454	$I_2 \longrightarrow 2I^{1-}$，0.535			-0.45(-1) 14(+7)	0.18(-1

碘是一种带有金属光泽的灰黑色至紫黑色的结晶物质，其沸点低，易于由固体状态直接变为蒸气（紫色）。碘是卤素中性质较活泼的元素，它的主要地球化学参数见表 9-50。因碘的电子构型为 $5s^25p^5$，故有取得一个电子而构成负离子的能力。在卤素的四个元素中碘的原子半径最大，它的电子亲合力及得到电子的能力较其它卤素小。正由于它的半径大，其电离势、电负性及氧化还原电位为卤素中最低的。碘失去电子的能力较强，可以出现 1+、3+、5+及 7+等价态。碘能直接与氢化合形成气态的碘化氢，与其它卤化氢酸不同，它在常温下氧化很快。碘挥发性强，在自然界易升华。在 1 价的阴离子中 I^{1-} 离子是最大的，它具有极高的极化系数，易被极化。在与离子半径小而电价高的离子化合时，具有明显的共价键性质。碘与一些电价低的正离子（Li^{1+}、Na^{1+}、K^{1+} 及 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等）化合时，则具有离子键，其化合物的溶解度高。碘在自然界的迁移能力较强，它的分子是非极性分子，在水中溶解度极低。碘又是一种易被吸附的元素，在自然界易被矿物吸附剂、有机吸附剂及淀粉等吸附。由于原子结构、物理化学性质的差别，碘被上述物质吸附的能力较溴强，因此碘在各种沉积物、沉积岩、特别是生命物质中的浓度较溴高。碘与溴被吸附的能力不仅取决于本身的特性，而且与吸附剂性质及比表面有关。同时也受到参与吸附过程的伴生离子的影响，并与吸附过程的条件(如 pH、Eh 等)有关。它在被湖相

淤泥中的氢氧化铝、二氧化硅、高岭石及其它组分由水溶液中吸附时，被吸附量随着溶液的 Mg 和 K 含量的增加而增加，且 Mg 和 K 离子对碘(溴)被吸附的活化影响比 Ca 离子强。影响碘在自然界迁移的许多地质因素中，吸附作用是很重要的。碘是一种亲气元素，它集中在地球的原始大气圈中。碘又是生物元素，它是生命过程中不可缺少的，碘的富集常与有机质有关。

碘和溴一样，一般不形成矿物堆积，以分散状态为主。它在自然界的存在形式较复杂，主要有：

1）呈游离状态存在于大气圈及海水中。

2）被有机吸附剂及矿物吸附剂吸附，广泛存在于自然界的海及湖相淤泥及土壤等介质中。

3）以碘化物、碘酸盐及碘的有机化合物等形式存在于海水、海藻、沥青及淤泥等介质之中。其中碘酸钾、碘酸钠、次碘酸钾及次碘酸钠的形成与沙漠地区的风化作用有关，经常与硝酸盐及石膏同时堆积。

4）以独立矿物形式存在。目前已知有 12 种碘的独立矿物，主要是碘化物及碘酸盐。碘的独立矿物都在表生条件下形成，多产于矿床氧化带之中。这些矿物一般都不具工业价值，其中含碘量以碘钙石及碘钙铬石最高。

5）碘也以类质同象形式进入一些矿物之中。与碘离子半径相近的离子有：(单位 Å) F^{1-}——1.33，OH^{1-}——1.4～1.6，Cl^{1-}——1 78，Br^{1-}——1.96，I^{1-}——2.16，S^{2-}——1.81，Se^{2-}——1.91。I^{1-} 与 Br^{1-}的半径相差较大，但在一些离子化合物及共价键化合物内尚可发生类置同象置换。

氯化物(方柱石、方钠石)内含有碘，蒸发盐氯化物中也含有碘。磷灰石中碘可以类质同象置换氟，它也可呈有机碘化合物或被磷灰石中有机质所吸附。

I^{1-} 也可以置换含氢氧根化合物中的 OH^{1-}。I^{1-} 与 OH^{1-} 的半径相差较大，但 2 价金属的碘化物和氢氧化物的结构相似，这可能是它们发生置换的原因。自然界许多含有 OH^{1-}离子的硅酸盐(例如白云母、金云母及符山石等)中含碘量都比较高。高价铁的氢氧化物中也含有一定量的碘。上述碘的各种存在形式中，以 2、3 两种最为重要。

修斯和尤里(1966)估算，碘在宇宙中的原子丰度为 0.80 (相对于硅原子为 10^6)，卡梅伦(1967) 则定为 1.4。

各类球粒陨石中碘的丰度差别较大 (表 9-51)。其中 Cc_1 型球粒陨石中相对富含碘 (拉利莫等，1967)。泽勒斯 (Geles) 等人确定，陨石中有相当数量的碘可溶于水。无球粒陨石中碘的含量近于球粒陨石。石陨石的硅酸盐相中含碘高于镍铁相。铁陨石含碘为 100 ppb (泽勒斯，1967)，低于石陨石。故在陨石中碘呈现亲氧性。

表 9-51　各类球粒陨石中碘的平均含量

(据拉利莫等，1967)

陨石类型	I(ppb)	陨石类型	I(ppb)
Cc1	745 (4)*	普通球粒陨石	41 (3)
Cc2	363 (3)	Ce1	295 (3)
C_{H1}	165 (2)	Ce2	78 (2)

* 括号中为样品数。

据阿波罗-11号取回的月球样品（里德等，1971），碘在月岩中平均为4.7ppb，月壤中为74 ppb。月球样品中几乎所有的碘均能溶解在热水中。

地壳中I的丰度见表9-52。

地球中碘的平均丰度为0.16 ppm（黎彤，1976），它在地壳中的含量不高，主要处于一种分散状态，但由于碘的性质活泼，易被吸附，易由一种形态转变成另一种形态，因此在自然界中容易迁移，在地壳岩石圈、水圈、大气圈及生物圈中均有广泛分布。结晶岩中碘的丰度小于克拉克值，但在海生植物、矿水及智利硝石中有较高的碘含量。

表9-52 地壳中碘的丰度

作　者	费尔斯曼	A. П. 维诺格拉多夫(1962)	泰勒(1964)	Б. 茵松（1966）
I的丰度（ppm）	1	0.4	0.5	0.5

二、内生作用中碘的地球化学

碘在各类岩浆岩中含量极低，但含量相当均匀，变化不大，一般均低于克拉克值，皆呈痕迹状态存在。各类岩石中碘的含量见表9-53。因碘是亲气元素，高温时易形成I_2，故具有很强的挥发性。岩浆作用中碘并不发生富集，因至今还未发现任何一种与岩浆作用有关的独立矿物，而主要处于分散状态。火成岩中 Br/I = 2～8，Cl/I = 2000（据菲尤泽，1972）。

表9-53 各类火成岩中碘的含量

（据费尔贝，1965）

岩　石	碘的含量(ppm)	岩　石	碘的含量（ppm）
辉绿岩	0.4	正长岩*	0.5
玄武岩	0.98	花岗岩	0.3
辉长-闪长岩	0.295		

* 据德波尔数据。

伟晶岩矿物比一般岩浆岩矿物含碘量稍高，但其中也无碘的独立矿物存在。在含氯、氢氧根及氟的矿物中碘的含量较一般矿物为高（表9-54）。

在气成-热液及热液作用中，碘亦不发生富集，只是在一些富含氢氧根、氟及氯的矿物

表9-54 伟晶矿床及气化-热液矿床产出的矿物中碘的含量

（据仑弟氏）

矿　物	含量(ppm)	矿　物	含量（ppm）
中长石	0.44	紫苏辉石	0.94
钠长石	0.15	黑云母(含氢氧)	0.53
微斜长石	0.37	白云母(含氢氧)	0.69
方钠石(含氯)	0.90	榍石(含氟)	0.77
方柱石(含氯)	0.23	萤石(含氟)	0.55
金云母(含氢氧根)	0.63	烟水晶	0.33

中有少量存在（0.*n*ppm），亦不形成独立矿物。碘还原能力强，氧化还原电位低，在热液成矿过程中易形成元素碘。它挥发性强，受热易升华，沿着断裂构造向上扩散，可被生物吸收而固定于土壤中。矿体上方的土壤可以形成碘的次生分散晕。单矿物分析也证明：由于碘在矿体中的含量高于围岩及土壤中的含量，因此它可以作为很好的地球化学找矿标志（如我国已运用碘等卤素晕成功地在江西找到了斑岩铜矿。辽宁某地用其找到了隐伏100多米的Au矿石英脉）。此外还可用它来找寻脉状铜矿、火山岩铜矿及沉积Pb-Zn矿。

三、表生作用中碘的地球化学

含铜、银的硫化物矿石，特别是处于干热的情况下，矿床氧化带的土壤水中若含有碘，经风化后可以形成非常难溶于水的碘铜矿（CuI）、碘银矿（AgI）、黄碘银矿（(Ag、Cu)I）及其它铜的卤化物中碘银矿的固熔体。这类铜矿床的氧化物[如赤铜矿（Cu_2O）或孔雀石内含有4000或6000ppm 的I]。地表水通过有孔隙的氧化物可以把极细的碘化铜沉淀下来，因碘化铜非常难溶。氧化带中产出的磷氯铅矿中有碘化铅（PbI_2）聚集也是这种原因造成的。这类碘化物一般不具工业价值。

土壤中的碘是农作物所必需的元素，其平均含量为1.76 ppm（Б. Я. 罗津，1970），超过岩浆岩的平均值。土壤中的碘含量亦可超过形成它的母岩的碘含量的20—30倍，其矿物成分及有机质和砂质的含量影响到碘的含量，与有机碳的含量成正比关系，与砂质成分成反比，因砂质不利于土壤对碘的吸附。一般土壤表层中碘的含量高于下部层位，而内陆地区的土壤内或新受冰川作用影响的土壤内含I量最低，滨海地区含I量高，海岛上土壤内含I量最高。许多南太平洋岛屿的土壤中含碘量超过10ppm，甚至达70 ppm。戈尔德施密特认为，空气中的海洋碘是土壤中碘的主要来源。这种碘来自海洋，经过气态或附着在悬浮的微尘粒子上，下降到土壤。另外火山喷气对土壤中碘的富集也有一定作用。所有陆生植物中碘的含量均较土壤低，因此植物对土壤中碘的补给起着次要作用。土壤中碘的含量与溴含量有平行增长的关系，土壤及饮用水中碘的含量影响到甲状腺病的地理分布。通常土壤及饮用水中含碘量高时，居民不易患甲状腺病。因此碘在生态环境中是一种很有意义的元素。

空气中的碘对碘的地球化学来说有着重要意义。沿海大气中的碘（2ppb）高于大陆空气中的碘（0.2ppb）（据 Б. Я. 罗津，1970）。由于空气中的碘受海洋蒸发的影响很大，离海洋愈远，空气中的碘越少。因此研究空气中的碘对辨认海洋和陆地气流的活动来

表9-55 自然水体中碘的含量

(Б. Я. 罗津，1970)

介　质	I含量(ppm)	Br/I*	Cl/I*
河水	$n\times10^{-3}$		
海水	$n\times10^{-2}$	1300	3.9×10^{5}
大气降水	8.5×10^{-4}	3	600
石油水	15		

* 据怀特等，1963年数据。

说是重要的。自海洋逸入空气中的碘对于陆地上碘的分布，尤其对土壤中碘的分布来说是决定的因素。空气中的碘几乎仅呈游离气体碘的形式存在。空气 I/Cl 比值大于海洋，这是由于海水碘易于向大气逸散的缘故。空气中的碘在同一区域内变化很大，甚至还有昼夜的变化，它决定于风力及风向。

自然水体中碘的含量见表 9-55。

海水中碘的含量比地壳中碘的丰度低。据北海、地中海及大西洋北部海洋水的分析资料(舒利，1930)推导出碘的含量与盐含量 (S) 之间的关系如下：

$$I = \frac{1 \times 40 \times 10^{-6}}{S} \text{ 克/升}; \qquad K = \frac{I}{S} \times 10^{-6}。$$

式中：I——海水中碘的含量；S——海水中的含盐量；K——系数。

Б. А. 斯科平切夫(1933)对白海的研究指出：白海深层含碘一般比表层高，系数 K 则相反。沿海海水中碘的含量比外海低，海水中 Cl/I 比值不如 Br/I 比值稳定，这与碘的还原能力强及氧化还原电位较低有关。海水是碱性环境又有氧化剂（锰盐及铁盐）存在、海水与空气中的氧接触，经强烈曝晒，特别是炎热及热带气候条件下的强烈曝晒，都可促进碘化物局部氧化成游离碘，易于向大气圈转移。目前大多数学者都得出结论，海水中的碘，碘化物约占一半，其余为碘酸盐。地幔的去气、冷凝形成的原始水圈中的碘，火山喷气中的碘都是海洋中碘的来源，当然大陆河水也供应一部分。海水中的碘除逸散到大气中外，还能被海藻及其它海生生物和淤泥所吸收。

河水中碘的含量比海水中低，且变化较大。不但有区域性的变化，而且同一条河的不同部位含碘量也不一样。湖水中的含碘量与河水近似，但较稳定。远离海洋地表水中含碘量低，近海洋的地表水中含碘量高些。

内陆地区的地下水中，碘可能由海成的沉积岩所供给并可在地下水中产生富集。碘的富集常见于地下热水之中，其含量可达 120 毫克/升，可成为碘的重要工业来源。岩石与地下水中之所以能富集碘，主要是因为沉积物中有机体和矿物质点对碘的吸附。富含有机质的细粒土在还原的沉积环境下有利于碘的富集。而长期的高温高压作用下岩石的深变质作用，有助于更多的碘从沉积物转移到地层水中。当含水层在整个发育期间水动力学上处于被隔绝的状态时，有利于碘的富集。地下水中碘与溴可同时富集，也可以只富集其中之一。一般重碳酸盐含量偏高的地层水中有碘的高含量。油气田水中碘的含量也较高，但变化较大：中国 (0—67ppm)；南斯拉夫 (2—5ppm)；罗马尼亚 (6—50ppm)；印尼 (100—150 ppm)；意大利 (24—550 ppm)；苏联 (0.05—462.3 ppm)；美国 (10—59ppm)；日本 (20—120ppm)。以前一些著作中曾把碘看作是油田水的典型代表，并把地下水中碘的含量当作找油田的标志。近几年的资料表明，天然条件下不是所有与石油接触的水都含碘或含碘很高，很多情况下高浓度的碘并不与和石油接触的层间水有关。石油及油田水的同位素成分的研究、孢子花粉分析及 Br、I 含量的比例关系等都证明石油与油田水之间的交换作用很弱，石油不是油田水中 I 的主要来源。A. M. 尼卡诺夫 (1975) 用实验也证明了地下水中碘在很大程度上与腐殖质有机物有关，而很少程度上与形成石油的原始物质的有机物有关。

迄今为止还未发现盐湖中有碘的富集(有大量油田碘溴水的湖泊除外)，但盐湖中含碘量仍比淡水湖、半咸水湖中含碘量高数十倍。$I \times 10^{-5}/\Sigma$ 盐度之比值因湖的类型不同

而有差别。氯化物和硫酸盐湖中比值为 0.2—0.5，重碳酸钠卤水是 0.54—3.0，说明苏打湖中碘的含量比其它类型湖高，类似情况对淡水湖也适用。

沉积岩中碘的含量(据 E. C. 依梯金，1955)(粘土——6.6 ppm；砂岩——5.7 ppm，灰岩——5 9 ppm)，差别不大，只是粘土岩中稍高些，海成磷酸盐中碘的含量高，通常为 10—100 ppm。但海成蒸发盐中碘的含量异常低（钾盐、石膏、硬石膏等为 0.005～0.2 ppm)，这与碘的易挥发性有关。智利硝石(主要成分为 $NaNO_3$) 中含 I 可达 1500 ppm，是碘的重要工业来源。硝石中的碘主要呈络阴离子 (IO_3^{-}) 存在。曾发现过碘钙石、碘铬钙石，其中前者可能是含碘的主要矿物。硝石是强氧化条件下形成的，有机质缺乏避免了 IO_3^{-} 离子的次生还原，生成游离碘的作用发生，有利于碘的保存。硝石中 I 的来源是：火山喷气；地下水淋滤集中的砂漠土壤溶液中的 I；富含碘的沉积物经强烈氧化集中了 I；碱性土壤固定了空气中之 I。

(一) 碘的生物地球化学

碘在人及动物的新陈代谢中是一种不可缺少的微迹元素。它在动物体内主要聚集在甲状腺内，控制着有机体的重要生物功能。缺碘就要患甲状腺肿病。各种植物中碘的含量变化极广泛——$2.1 \sim 5 \times 10^3$ppm (Б. Я. 罗津，1970)。碘在海生植物中比淡水植物及陆生植物中高得多。海藻中常富集碘，尤以褐藻及红藻为多，这种碘也是碘的主要工业来源之一。海藻中的碘随季节不同而有变化。陆生植物中碘与其生长环境有关。富碘土壤中生长的植物含碘多，植物绿色部分含碘量比根部高。碘在植物组织及细胞中主要呈碘化物及碘酸盐形态。在生命物质中，碘的浓度比溴低十分之九，和溴一样，主要存在于海生有机体中。

第十章　氢及惰性气体元素

第一节　氢

一、氢的地球化学特征

氢是元素周期表中的第一号元素，其原子量为 1.008，是所有已知元素中最轻的一个。它是无色无味的气体，作为游离状态气体分子分布在地球表面的数量是很少的，已知地球大气圈底层的氢含量为 1—1500 ppm，其浓度随着大气圈高度的上升而增加，到同温层以上氢原子还会脱离地球的引力场，逸出到宇宙空间去。

氢的地球化学参数列于表 10-1 中。

表 10-1　氢的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积（厘米^3/克原子）	原子容积（克/升（气））	熔点（℃）	沸点（℃）	电子构型	电负性	地壳丰度（ppm）
H	1	1.01	14.1	0.0899	−259.14	−252.5	$1s^1$	2.15	1500*
地球化学电价	**原子半径［Å（12配位）］**	**共价半径（Å）**	**离子半径［Å（6配位）］**	**电离势（电子伏特）**	**还原电位　（伏特）**			**离子电位**	**EK 值**
(1−),0 1+	—	0.28	1.54(−1)	13.595	$2H^{1+} \longrightarrow H_2$, 0.0000			−0.65 (−1)	1.10(+1) 0.32(−1)

* 维诺格拉多夫，1949。

在地球中氢主要是以化合物的形式存在，把这部分氢考虑进去，那么氢在地壳中的平均含量就达到 1500 ppm，是属于丰度较高的第九位元素。在氢的化合物中以水为最重要，在地壳、海洋所有的水及大气圈的蒸发水中，氢占水重量的 1/9。此外氢还可与碳、氮及丰度较低的一些重金属形成化合物，它们是构成动物和植物的主要组分。在有机化学的研究中已查明，从简单的碳氢化合物到巨大的蛋白质分子，重要的成因物质脱氧核糖核酸（DNA）、核糖核酸（RNA），都是含氢的化合物。

按重量计算氢只占地壳重量的 1%，若按原子百分比计算则占 17%，比例并不很大，但在地球化学作用中，氢却起着很重要的作用。从地球化学观点看，氢既是个亲岩元素，也是个亲气和亲生物的元素。因为氢原子的结构很简单，其电子构型为 $1s^1$，原子半径很小（0.46 Å），并具有较高的电离势（13.595 电子伏特），这与氧（13.614 电子伏特）、氮（14.53 电子伏特）、氟（17.418 电子伏特）是比较接近的，所以氢趋向于与氧、氮、氟等形成共价键的化合物。但在氢的化合物中，实际上还存在一种由氢原子构成的氢键，所谓氢键就是由氢原子起着连结两个相邻原子（F、O、N、Cl 等）的作用，而不是由配对电子连结两个相邻原子所形成的键。在氢键中氢原子可以象共价键和一个相邻的原子结合，同时在 H^{1+} 离子周围强烈的静电场又吸引着另一个相邻原子的电子。换句话说，氢一方面给出自己唯一的电子，与电负性强的元素生成共价键；另一方面它剩下一个很小的核，几乎没有电

子云，所以它不受其它原子的电子云排斥，相反地却发生了吸引作用，与其它原子的电子云相互作用，形成了氢键。

一般认为在氢键 X-H···Y 中，X-H 基本上是共价键，其键长较正常共价键略长，而H···Y的距离比正常共价键的长得多，它是一种强有力的分子键，但它的结合力比化学键要小得多。氢键可以分为分子间氢键和分子内氢键两大类，前者的 X-H 与Y不属于同一个分子，后者则存在于同一分子内。

氢键有饱和性和方向性，这是它与一般分子键不同的特点。由于氢原子非常小，而与之结合的X和Y原子相对于氢原子来说都比较大，以致它们不允许有第三个原子挤入与氢原子靠拢，因此 X-H 只能与一个Y原子相结合。氢键是一种弱键，键能通常在 2—10 千卡/克分子范围内，因为它的键能低，所以它只能产生在地表温度较低的一些反应中，氢键多见于有机物中，但亦产生在冰和硬水铝石等矿物中。

氢除与上述电负性强的元素化合外，还可以与电负性弱的元素（如 B、C、Si、Ge）结合，在这方面研究得较多的只有石油和煤等碳氢化合物。

在矿物构造中化合态的氢基本上有四种不同的类型：

1）氢与氧化合形成单独的羟基 OH^{1-}，OH^{1-} 离子半径与 O^{2-} 相似。因为 H^{1+} 离子是没有电子的氢核，所以在构造中它不需要任何空间。无论是离子键、共价羟键或氢键，它们的键合主要依靠阳离子的极性。由于在任何情况下，OH^{1-} 离子都是构造中的一个主要组分，因此矿物构造不破坏，OH^{1-} 离子就不会被带出，这方面云母和角闪石就是一例。

2）因氢与氧化合形成水分子，它在构造中是一个独立组分，占有一个很好的构造位置，故构造不破坏水分子就要留在矿物中（例如石膏 $CaSO_4 \cdot H_2O$ 含的水分子）。

3）在矿物构造中松散结合的水分子，它在受热后会产生移动，矿物构造不会破坏。水分子在构造中或多或少占有固定的位置，但水分子的存在并不是主要的（例如沸石、蒙脱石）。

4）氢以单独的 H^{1+} 和 H^{1-} 离子形式存在（如 H^{1+} 离子可见于某些盐类矿物中，H^{1-} 离子见于氢化物中）。就岩石圈上部来说，以这种形式分布的氢在数量上并不重要，但在地球演化的早期阶段，氢化物是可以立即起作用的。

在许多矿物中特别是环状、带状、片状四面体中，OH^{1-} 离子是矿物中的构造单位之一。列别捷夫认为：H_2O 离解为 H^{1+} 和 OH^{1-}，这再一次证明对于氧电离为 1 个电价和 1 个电荷的结构在能量上是有利的。因为氢原子有很高的电离势和很小的半径，它与氧可产生共价键的结合。而中性的 OH 组则具有很高的电子亲和力（85 千卡），它比氧的电子亲和力还大，几乎与氟的电子亲和力相等。所以使中性的 OH 组与氧的第二个电子结合是离子键的结合，这表明 OH 有能力从具有很高电离势的原子中获得自己的电子，其中包括从 Al 原子中取得它的第二和第三个电子。其结果是 OH^{1-} 离子的形成将导致 Al 被离解为 Al^{3+} 状态，并改变了 Al 的作用，使 Al^{3+} 成为具有 6 次配位的阳离子。正是由于 OH^{1-} 与 F^{1-} 之间半径的大小和电负性都很接近，因此它们之间得以产生广泛的类质同象。

按照键的特点，H在硅酸盐矿物中的作用比典型的金属更类似于硅，这表明H不仅能形成 OH 组，有时还能以 $4OH^{1-}$ 的形式去代替 SiO_4^{4-}。已知在钙铝榴石族的八面硅钙铝

石、无色榴石中，就具有这种类质同象系列(据别梁金，别特洛夫)：



$$3CaOAl_2O_33SiO_2 \rightleftharpoons 3CaOAl_2O_36H_2O。$$

在一些自然化合物中，极少数的情况下H起着阳离子的作用，这多半是由于H被分布在两个氧之间 $O^{1-}H^{1+}O^{1-}$。具有这种 H^{1+} 离子的矿物是十字石，它的分子式一般被写成 $Fe(OH)_22Al_2SiO_5$。

Л. В. 别尔绍夫 (Бершов) 已经证实在绿柱石、锂电气石、斜硅镁石和顽火辉石的构造间隙和通道中有氢原子 H^0 存在。 并发现以科拉半岛的硷性绿柱石中氢原子的浓度最大，为～0.1—0.2% (体积)。这种氢原子可能是在放射性电离作用下，由水分子离解形成的，它离解的形式是：



$$H_2O \longrightarrow (OH)^{1-} + H^{1+}, \quad H^{1+} + e^- \longrightarrow H^0。$$

在矿物构造中存在的任一组 $(OH)^{1-}$ 都可转变为氢原子，其方式是 $(OH)^{1-} \longrightarrow O^{2-} + H^{1+}$，$H^{1+} + e^- \longrightarrow H^0$。在一些硷性绿柱石和低铁顽火辉石的间隙和通道中，亦可含有甲烷 CH_4，它在放射性电离作用下，还可形成甲基 CH_3 和氢原子。

氢在宇宙空间也是个很重要的元素，在恒星和我们银河系的历史中，它的作用同样受到人们的重视。氢是我们太阳系中最重要的元素，据卡梅伦 (1968) 计算，氢占太阳及其行星原子总量的 92%，占原子重量的 74%。甲烷 CH_4 存在于巨大行星的大气圈中，其数量大大超过了氢。此外在木星和土星的大气圈中还发现有少量氨，巨大的行星是由冰层围绕着的核心组成，有些是由高度压缩的氢组成。

因在太阳大气圈中氢的原子丰度是硅的 900 倍，氧的 30 倍左右，故氢原子占太阳大气圈中原子总数的 80% 以上，按重量计氢占太阳总质量的 55%。已知氢是星体能量最重要的来源(例如太阳放出的能量，是热核反应时H转变为He所释出的能量)。据计算每形成一个氦核可释出 26.730 兆电子伏特，这样只要把太阳体积中 10% 的氢转变为He，它所释出的能量就足以使太阳目前的发光状态保持 100 亿年。

由于氢是比较活动的挥发组分，因此一般的陨石中并不含氢。但对碳质球粒陨石的研究表明，其中可含有相当多数量的挥发分。据 J. A. 伍德 (Wood) 的资料，在碳质球粒陨石中 H_2O 的含量分别是，I 型为 18—22%，II 型为 8—17%，III 型为 0.1—1.5%。他认为：因 I 型碳质球粒陨石是微星原始壳层受热蚀变部分的代表，故其中 H_2O 及其它挥发分的含量都特别高。此外在碳质球粒陨石中还发现含有各种碳氢化合物。

氢有两个天然的稳定同位素，它们的相对丰度是氕 H^1——99.9844%，氘 D^2——0.0156%。而氚 T^3 则是放射性同位素，它的半衰期是 12.26 年。

天然氚是宇宙射线在大气圈上部作用于氮和氧原子的产物。对大气圈中氚含量的测量结果表明，氚的放射性蜕变并不影响它的含量，这说明自然界中的氚产生的速度与它消失的速度是平衡的。已知氚产生的速度是地表每平方厘米面积每秒 0.12 个氚原子。大气圈中的氚可随雨水降落到陆地和海洋中，由于水的循环与转移，因此地表水、地下水及海水中都含有一定量的氚。

因氢的三个同位素与氧的化学反应可生成具有相似类型的水，其分子式分别为 H_2O、D_2O、T_2O，其中的 D_2O 叫重水，它是原子反应堆中重要的减速剂，氚又是氢弹的主要原料，故重水是非常重要的战略物质。这三种氧化物的分子量有明显的差别，它们的数值分别是 18、20 及 22。

由于氕和氘之间的相对质量差在稳定同位素中是最大的，因此能产生最大的同位素分馏，这对人们研究氢同位素比值的变化特别有利。

二、内生作用中氢的地球化学

在岩浆熔体的气、液相中，H_2O 是主要组分，在几千巴大气压下某些硅酸盐熔体所溶解的水含量可达 5%（重量）。当岩浆发生分异作用时，水和其它挥发的化合物多富集到残余熔体中。当伟晶岩阶段特别是气化-热液阶段，水的集中使残余熔体具有超热水溶液的特点。众所周知，岩浆中水含量的大小将极大地影响着岩浆正常的结晶顺序。

罗伯逊（Robertson）对岩浆熔体进行实验研究时，把岩浆按含水量的不同区分为四种类型：

第 I 类型——无水熔融。结晶相由无水硅酸盐矿物组成，熔融过程没有蒸气相存在。

第 II 类型——水不足及没有蒸气的熔融。结晶相中有含水矿物存在，熔融过程没有蒸气相存在。

第 III 类型——水不足及有蒸气的熔融。结晶相由硅酸盐矿物组成，含水矿物可以存在，也可能没有，有少量孔隙水。熔融开始阶段有蒸气相存在；完全熔融时液相中水的不饱和，没有蒸气相存在，水压小于负载压力（$P_{H_2O} < P_L$）。

第 IV 类型——过饱和水熔融。当矿物组合完全熔融时，熔体中水饱和有蒸气相存在，水压等于负载压力（$P_{H_2O} = P_L$）。

如图 10-1 所示，第 I 类含水量为零；第 II 类含水量少于 a；第 III 类含水量在 a 与 c 之间；第 IV 类含水量超过 C。第 II、III 类属于不饱和水的熔体；第 IV 类属于过饱和水的熔体。而地壳的熔融作用通常是第 III 类型，地幔的熔融作用一般属于第 I 和第 II 类型。从图 10-1 可看出在相当于地壳的范围内，水含量从 1% 增加到 4% 时，各种矿物结晶温度都随着水含量的增加而下降，钾长石从 870℃ 降到 710℃，石英从 900℃ 下降到 730℃，黑云母从 900℃ 下降到 850℃，斜长石从 1050℃ 下降到 950℃，角闪石从 1090℃ 下降到 1020℃。这些实验结果充分表明，岩浆结晶作用中水所起的重要作用。所以某些学者在探讨岩浆成因时，提出了花岗岩化的学说，认为花岗岩不是熔融体结晶的产物，而是通过含硷金属的水溶液对沉积岩或火山岩不断作用的结果。在水溶液的作用下，由于渗透和扩散反应，使原岩发生钾长石化或钠长石化，变成花岗岩质的岩石，实验资料已证实了这种反应的可能性。

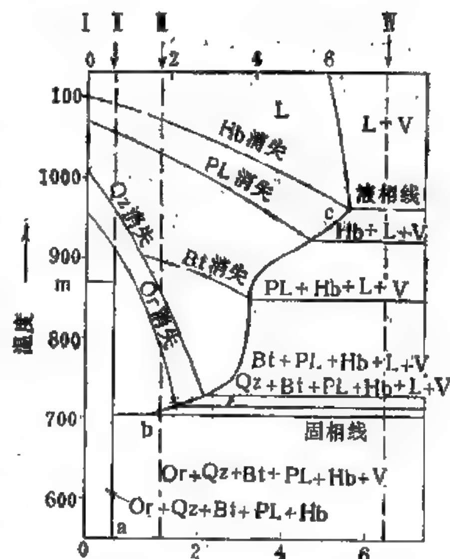


图 10-1 花岗闪长岩熔体在等压条件下温度与组分变化图

Or——钾长石；Qz——石英；PL——斜长石；Bt——黑云母；Hb——角闪石；L——熔体；V——蒸气

大多数硅酸盐岩浆是在很宽的温度范围内结晶的，其残余物主要是由水组成的液体，其中含有在岩浆温度下呈气体状态的分子以及易

溶于水的化合物。玄武岩浆结晶可少量产生这种液体。花岗岩浆结晶可大量产生这种液体。直接从火山口或冷却熔岩流中采集的气体和加热熔岩标本所获得的少量气体，成分都很接近，在所有情况下水都是主要的，其次才是 CO_2（例如美国阿拉斯加万烟谷喷出的火山气体中，水蒸气平均占 99.65%（体积），其它成分只有 HCl——0.17%，HF——0.032%，H_2S——0.029%）。

上述参与岩浆作用的水一般称为岩浆水，这部分水根据其来源的不同可区分为：1）由地壳下部或地幔去气作用产生的原生水；2）来自地表循环的大气降水，沿地壳深断裂带进入地壳深处参与岩浆作用的水；3）花岗岩化作用的化学反应使存在于沉积岩中的孔隙水及矿物水，成为花岗岩的原生水。由于原生水的概念仅限于指与地表循环作用无关的水，因此岩浆水中只有上述第一种水才是真正的原生水。因区别原生水与地表循环水对研究火成岩及矿床的成因有重要的指导意义，故近年来这方面的研究引起了广泛的注意。分析岩石及矿物中液态包裹体中 D/H 比值，就是确定原生水的有效方法之一。科库巴等发现玄武岩中液态包裹体中水的 δD_{H_2O} 值为−33——−60‰。R. O. 里厄(Rye, 1966)对墨西哥普鲁维登谢矿床中的方解石、石英和闪锌矿的液态包裹体进行了测定，水的 δD_{H_2O} 值在−68——−83‰ 之间，他认为这些水主要是岩浆水，该矿床在时间上和空间上都与岩浆作用有关。但更常用的方法是测定含羟基矿物的 D/H 比值。例如谢泼德和爱泼斯坦（Sheepard, Epstein, 1969）测定过可能是地幔和地壳下部的矿物——未蚀变的金云母，所得的 δD 值比较一致，为−58±18‰。而在大陆岩石和矿物中的 δD 值变化范围则比较宽，大约从 −30——−180，但主要是在−40——−80 之间。当 δD 值低于−100 时，则表明矿物在形成及以后变化的过程中已受到含有轻同位素地下水的影响。谢泼德于(1970)建议把原生水的 δD 值定为−48±20‰。

黑田（kuroda, 1974）对日本某些花岗岩及超镁铁-镁铁质岩石中角闪石内 D/H 比值进行了研究，结果表示，超镁铁-镁铁岩中角闪石的水含量虽然比花岗岩中的角闪石高，但与这两种角闪石平衡的岩浆水中，δD 值都在−29——−37‰ 之间，这说明与花岗岩及超镁铁-镁铁岩平衡的水，其氢同位素的成分是相同的。

对于热液矿床中水的特点，C. P. 兰迪斯（Landis）在秘鲁北部的帕斯图-布宜诺多金属矿进行过专门的研究，他测定了矿物原生气液包裹体，其 δD_{H_2O} 值为−29‰——−88‰(SMOW)，而次生气液包裹体的 δD_{H_2O} 值则很低，只有−145‰。在帕斯图-布宜诺地区的

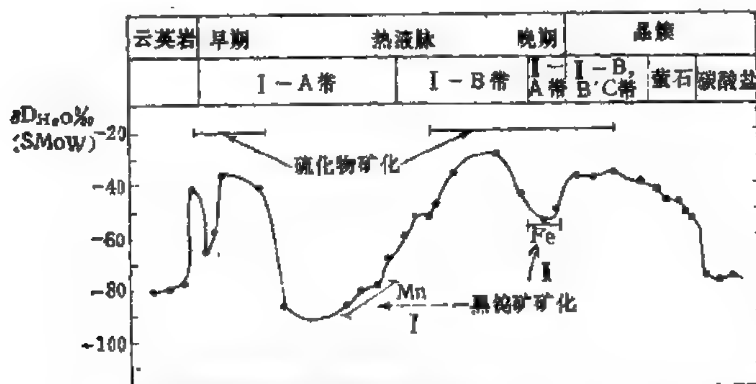


图 10-2　帕斯图-布宜诺多金属矿地质作用过程中 δD_{H_2O} 值变化曲线图

大气降水 δD_{H_2O} 值是$-96‰$。

从图 10-2 的曲线中可见，因热液石英脉阶段的 δD_{H_2O} 值变化很大，而在钨矿化过程中 δD_{H_2O} 值是下降的。故作者认为该矿成矿热液的来源，除可与原生水有关外，在热液石英脉阶段，还有深部循环的大气降水以及可能是变质作用的或其它来源的水参与。

三、表生作用中氢的地球化学

游离氢分布在大气圈中的浓度是 0.5 ppm，这种氢的成因仍然是个问题，它有可能来源于：1）大气圈上部水的光分解作用；2）有机的(细菌)作用；3）工业污染，这部分氢实际上会自动排除；4）火山和热泉的喷出。艾哈尔特和黑特（1973）认为在平流层中 CH_4 的氧化是氢的另一个重要来源。大气圈的氢可连续地被带到大气圈的外层，另一部分则被细菌带入土壤和水中。

图 10-3 中列举了 H_2、CH_4 和 H_2O 在不同高度时浓度的变化。H_2 的浓度从对流层的 0.5 ppm，上升到 27 公里时因甲烷的光化学氧化作用，H_2 增加到 0.8 ppm。大气氢亦可氧化成 H_2O，但其速度比甲烷慢。

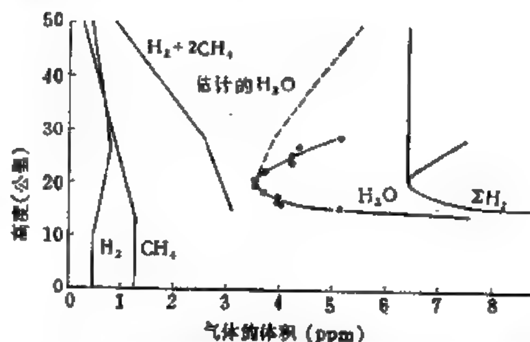


图 10-3 大气圈中游离氢、甲烷和水的浓度是高度的函数(据艾哈尔特，黑特，1973)

哈特克和修斯(Harteck, Suess, 1949)首先测定了大气氢的同位素成分，他们认为大气中的氘与大气水蒸气的氘是不平衡的。因为氘选择从大气圈逸出到宇宙空间去，所以使氘产生相对的富集。据比奇曼和弗里德曼（1959）较精确的测定，得出大气氢的 δD 值至少为$+90‰$，这比地表水的 δD 值高得多。但由于工业污染的结果，δD 值可以变为-250—$-600‰$，而真正大气氢的 δD 值应当在$+80$—$+180$ 之间。

在水圈中的水和冰是氢仅有的和最重要的矿物，氢的地球化学作用以水为最重要。水的循环作用表明：是火山喷发给水圈及大气圈带来了大量地壳深处的原生水，而沉积作用却相反地把水圈中的水固定在沉积物中，使这部分水脱离循环；只有在沉积物受到变质作用或某些矿物(如石膏)溶解后才能被释出。这两种相反的作用在自然界水的平衡作用中是否能被此抵消，亦即水圈中水的数量是在不断增加还是减少，这是一个至今尚不能肯定回答的问题。据戈尔德施密特的意见，现代的水圈主要是在地球演化过程中形成的，由岩浆释出的原生水其数量应当明显地超过被沉积作用所固定下来的水，因此水圈中水的数量将继续增长。

关于在天然水中的 δD 值，据弗里德曼等人的测定，其变化范围在-400—$+129‰$ 之间，其中以两极地区雪样的 δD 值较低，在赤道地区蒸发湖水中 δD 值较高。应当指出：自从尤里等于 1932 年发现重水以来，许多人都企图测定天然水氘的丰度，但由于分析技术上的困难和受 O^{18} 的影响，很长一段时间以来都未能得到氘在水中的精确含量。是爱泼斯坦和弗里德曼首先注意到 O^{18} 与D之间的关系，因为在D分馏时 O^{18} 也发生了分馏作

用。在大量分析的基础上，克雷格(1961)测得大多数大气降水 δD 与 δO^{18} 之间的关系是：

$$\delta D = 8\delta O^{18} + 10$$

丹斯加尔德 (Dansgaard, 1969) 等测得格陵兰的冰样中，δD 与 δO^{18} 之间的关系是：

$$\delta D = 8\delta O^{18} + 12$$

至于天然水中氚的分布，无论是宇宙射线作用产生的氚，还是热核试验产生的氚，都可以通过降水从大气层上部转移到地球表面。天然水中氚的浓度在热核试验以前是很低的，通常只有几个或几十个氚单位（一个氚单位 $TU = \frac{T}{H} \times 10^{-8}$ 原子数之比），其相应的放射性为每升水 3.2×10^{-12} 居里。热核试验后大气中加入了大量的人工氚，这使雨水中氚的含量增加 2—3 个数量级，据估计热核试验后进入大气中的氚含量是 10^5 克数量级，比宇宙射线生成的自然氚多得多（例如美国黄石公园降水的氚含量，在热核试验前为 10 Tu，1963 年即最后一次大规模大气层试验后，氚浓度达到 7000 Tu，以后逐渐下降，至 1977 年氚的平均值大约还有 50 Tu)。已知在雨水中氚的含量一般比其它天然水高，而且氚含量会随着纬度、季节和地区的不同有所变化，例如在北半球随着纬度变低，雨水中氚浓度有下降的趋势。在南半球的雨水中，氚含量变化的规律没有北半球明显，浓量也低得多。在地下水中，氚的含量因氚的不断衰变而减少，当地下水的埋藏时间超过几个氚半衰期后，氚含量就变得极低。河水因受曾经长期埋藏的地下水所稀释，氚含量一般都比雨水低。海水中氚的含量极低，并随着深度而减少。

至于氢在沉积岩中的分布，И. Ф. 沃弗克 (Вовк, 1978) 发现苏联的斯塔士富斯等地区含钾盐及钾镁盐的地层中，岩石的空隙充满了压力，达几十个大气压的气体，这些气体中氢的含量达到 30—50%，他还注意到不但氢的含量高，而且氢的分布也与钾盐的成分及氢在钾盐层中存在的形式有关。作者认为：含钾盐及钾镁盐地层中的氢是放射化学成因的，在卤化物的盐类晶体受 K^{40} 射线的作用，这些卤化物可与水产生水合作用并析出氢气。

G. I. 史密斯 (Smith, 1972) 对盐类矿物中氢的同位素研究的结果表明：在天然硷、苏打石和斜钠钙石中，氘的含量与其晶出的溶液相比较，氘经常是贫化的，也就是说在固体相与液相之间氘的分馏作用是明显的，只有硼砂矿物中未发现有明显的分馏现象。矿物的分馏系数可用公式表示如下：

$$\alpha_D = \frac{(D/H)\ 矿物}{(D/H)\ 溶液}。$$

表 10-2 的数值表明：因硼砂的 α_D 值较高，故晶体与溶液之间氘的分馏很弱；而苏打石、天然硷中 α_D 值较低，则氘的分馏较强，其变化与温度有密切关系；斜钠钙石的 α_D 值在两者之间，且 α_D 值的变化亦与温度无关。

氢是个具有生物特征的元素，对于生物学来说其重要性仅次于氧和氮。游离氢是细胞发酵的最终产物，虽然这似乎是唯一的例子，但氢无疑在其中起着比较重要的生理作用。在生物的组织中水占 60—80%，氢的过氧化物 H_2O_2 亦可见于生物系统的中间反应中，而氨 NH_3 在氮的生物循环中也是重要的。

哈特克和修斯(1949)首先测定了大气氢的同位素成分，他们认为大气中的氘与大气水蒸气的氘是不平衡的，因为氕选择从大气圈逸出到宇宙空间去，从而使氘产生了相对的

表 10-2 矿物的分馏系数与温度的关系表

温度(℃) \ 矿物	硼砂	斜钠钙石	天然碱
8	1.000		0.909
18	1.000 (1.006)	0.987	0.918
25	0.999 (0.999)	0.987	0.921
30.5	1.003(30.0℃)		
30.5	1.001 (1.006)	0.986	0.927
35	1.002 (1.003)	0.985	0.930

富集。据比奇曼和弗里德曼(1959)较精确的测定，得出大气氢的 δD 值至少为+90‰，比地表水的 δD 值高得多。

据希格尔和沃尔格(1970)对南部非洲的白杨树，测定了其中各部分的 δD 值，结果树干为−61，树枝为−59，树皮为−74，树叶为−63。柳树枝为−73，桃树枝为−62，柏树枝为−34，松树枝为−35。这表明不同植物之间和同一植物不同部位中，δD 值都有一定的差别。他还指出：在植物细胞膜中的水，有 1/2 的氢易于与其周围的水蒸气产生交换，这往往会影响到测量植物中 δD 值的精确性。希格尔将南部非洲植物的木质部与夏天大气降水的 δD 值进行了对比，前者的 δD 为−49‰，后者为−10‰，差值这−39‰。他假设夏天大气降水的 δD 值可代表春夏生长季节中被植物利用的土壤水的 δD 值。上述分析结果表明吸收到植物之后，水中的 δD 值有明显的下降。随着分子中碳原子数的增加还可以组成周围是氢原子中间为两个碳原子的乙烷，中间是三个碳原子的丙烷，若中间增加到七个碳原子的则叫庚烷，八个碳原子的叫辛烷。而汽油就是由庚烷和辛烷等碳氢化合物组成的混合物，所以石油、煤和天然气都是属于这一类有重要经济价值的含氢有机化合物。应当指出氢不仅参与各种有机物的组成中，而且其含量的大小还能直接影响到烃类(即碳氢化合物)形成的数量和质量。B. 蒂瑟特（Tissot）对石油成因研究的结果表明，石油是由埋藏在沉积岩中的干洛根(即不溶的有机物质)，经热转化作用形成。而石油或天然气生成的数量及质量与原始有机质的组成有关。他把干洛根按其中 H/C 和 O/C 比值的不同划分为三类。

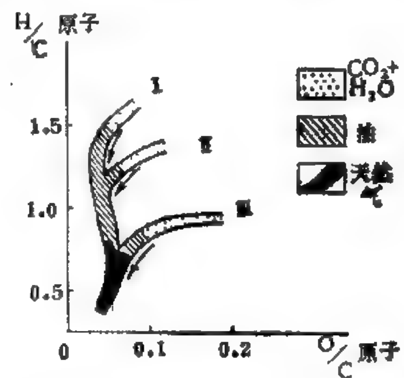


图 10-4 干洛根热转化成石油与 H/C、O/C 比值的关系图

图 10-4 中 I 类干洛根具有高的 H/C 比值和较低的 O/C 比值，并沿途径 I 方向演化。II 类干洛根具有高的 O/C 比值和较低的 H/C 比值，沿途径 II 方向演化。III 类干洛根具有低的 H/C比值，表示贫于氢，并沿途径III方向演化。上述干洛根不同的演化途径表明：它是因有机质的性质和沉积条件所决定的氢和氧的原始含量差异引起的，这说明对于石油和天然气的形成，氢含量的大小也是一个相当重要的因素。

第二节　惰性气体元素

一、惰性气体元素的地球化学特征

惰性气体元素位于元素周期表的零族位置上，它由氦、氖、氩、氪、氙和氡6个元素组成（氡是短命的放射性元素，放在放射性元素中讨论）。惰性气体元素的地球化学参数见表10-3。

表 10-3　惰性气体元素的地球化学参数和物理化学性质

元素的参数和性质	单　位	He^3	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
原子序数			2	10	18	36	54	86
原子量	$C^{12}=12.000$		4.003	20.179	39.948	83.80	131.30	(222)
共价半径	Å		0.54	0.71	0.98	1.12	1.31	
第一电离势	电子伏特		24.481	21.559	15.755	13.996	12.127	10.746
原子密度	克/升(0℃)		液 0.1785	0.9002	1.784	3.736	5.887	9.73
原子体积	厘米³/克原子		31.8	16.8	24.2	32.2	42.9	
熔点	℃		−272.2	−248.67	−189.2	−156.6	−111.9	−71
沸点	℃	−269.96	−268.6	−245.92	−185.7	−152.30	−107.1±3	−61.8
沸点气化热	卡/摩尔	6.09	19.4	414	1557.5	2158	3020	
沸点液体密度	克/毫升	0.0589	0.1249	1.207	1.3798	2.413	3.06	
临界温度	℃	−269.82	−267.85	−228.65	−122.25	−63.75	16.56	104.85
临界压力	大气压	1.15	2.26	26.9	48.3	54.3	57.64	62
临界密度	克/毫升	0.04131	0.0693	0.484	0.536	0.908	1.100	
水中溶解度*	厘米³/分米³		8.8	10.4	33.6	62.6	123	222
地壳丰度**	ppm		0.01	0.005	4	$2\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-11}$***

* 一个大气压及20℃下，于1分米³(0.999972升)的水中能溶解的气体数量(厘米³)(据库里连科，1974)。
** 据费尔斯曼 1933—1939。
*** 据维诺格拉多夫，1949。

它们都是一些无色、无臭、无味的气体，可微溶于水，其溶解度随着原子量的增加而变大。在低温时可变成液体，而极低温度时变为固体。由于它们的主要电子构型是 s^2p^6 型，即其电子排布是由8个电子构成的稳定形式，以 $1s^2$ 型2个电子构成的氦也很稳定，这就从内因上决定了它们在自然界中难于与其它元素形成化合物。

惰性气体元素都是典型的亲气元素，它们是大气圈中的固定组分。由于只能微溶于水，被固体吸附的数量也极少，因此绝大多数的惰性气体是分布在大气圈及岩石的裂隙与孔隙中。大气圈中的惰性气体，以氩含量为最高，达到9340 ppm(体积)，其它惰性气体与氩的比例是 Ar:Ne:He:Kr:Xe = 110,000:210:61:13:1。在火成岩中的含量为 He——6×10^{-5}，Ne——77×10^{-8}，Ar——2.2×10^{-5}，Kr——4.2×10^{-9}，Xe——3.4×10^{-10}(厘米³/克)。由于惰性气体的含量很低，因此又叫做稀有气体。

值得注意的是：在地壳中惰性气体的数量虽然很少，但在宇宙中惰性气体却是含量很丰富的元素。据卡梅伦(1973)估计，在太阳系中 He 丰度为 2.1×10^9，其丰度是仅次于氢而占第二位的元素，其它元素的丰度分别为：Ne——3.44×10^6(占第六位)，Ar——1.172×10^5(占第十一位)，Kr——46.8，Xe——5.38(Si = 10^6)。氦之所以有这样高的宇

宙丰度，是因为在太阳及星体内部的热核反应能使氢转变为氦。因为在陨石中惰性气体的情况比较复杂，它既含从母体带来的宇宙物质，又含有陨石形成后，放射性元素衰变和宇宙射线作用引起元素散裂的产物，所以陨石中惰性气体元素的同位素成分变化比较大，而且与大气圈及太阳中的同位素成分有明显的区别。

二、氦的地球化学

氦的地球化学问题中，最重要的一个是氦的成因问题。已知在地球氦气流的平衡中，可以包括以下三种不同成因的氦：1)原始氦是地球形成时，从宇宙星云中带来的氦，其同位素成分以 He^3 为主，这部分氦目前主要集中在地球内部，所以又叫做捕获氦或地幔氦。2)放射成因氦，主要是放射性元素铀和钍的自发裂变和诱发裂变产生的氦，其同位素成分以 He^4 为主。裂变反应中析出的 α 粒子在获得两个电子后便成为一个中性氦原子。可产生氦的几个天然放射性系列是：$U^{238} \longrightarrow Pb^{206} + 8He^4 + 6\beta^-$



$$U^{235} \longrightarrow Pb^{207} + 7He^4 + 4\beta^-$$



$$Th^{232} \longrightarrow Pb^{208} + 6He^4 + 4\beta^-。$$

如果放射性元素衰变产生的中子流照射到锂矿物时，则可产生另一种反应



$$Li^6 + n \longrightarrow He^4 + H^3;$$



$$H^3 \xrightarrow{\beta^-} He^3,$$

这种蜕变作用可同时产生 He^4 和 He^3。3) 宇宙成因氦，这种氦在地球上的数量很少，它是宇宙射线在大气圈上层轰击氮时产生的氚，而氚经过下列的反应 $H^3 \longrightarrow He^3 + \beta$ 粒子，即可形成宇宙成因的 He^3。

在地球中分布的氦以 He^4 即放射成因氦为主，这种放射性衰变作用的速度虽然很慢（例如一克铀一年只能生成 1.16×10^{-7} 毫升氦，每一克钍生成 2.43×10^{-8} 毫升氦。换句话说，一吨矿物铀每年仅能生成 0.12 毫升的氦）。但是，因为氦的形成作用是一个连续而又缓慢的过程，所以在地球的岩石中通过放射性元素的衰变，每年仍然可以累积到 10^6 立方米体积的氦。由于化学上的惰性，氦不与其它元素化合，加上比重又小，它在 0℃ 和一个大气压时，气体密度只有 0.17847 公斤/米^3，这就使氦有很强的扩散能力，因此地壳中的氦除被固定在矿物晶格中的以外，一旦被矿物析出就很易在岩石基质中扩散，并向岩石中的孔隙及裂隙集中，最后可进入到地下水及大气圈中。重量很轻的氦还可以脱离地球的引力场进入到宇宙空间去。事实上，He 原子能停留在大气圈中的平均时间只有几百万年，所以在长达 40 多亿年的地球历史中，要使原始大气圈中的氦一直保存到今天是不可能的，在地球中的氦至少是处于一种动平衡的状态中。

关于氦在岩石中的分布，一般认为氦主要受以下两个因素所控制：1) 能产生 α 衰变的岩石及矿物分布的情况；2) α 衰变一旦形成 He 以后，氦被保留在岩石及矿物中的能力。总的说来，一切含 U、Th 放射性元素的岩石和矿物，都含有一定数量的氦，其含量的多少则取决于这些元素的浓度、岩石的孔隙度、矿物的种类及其地质年龄的大小（例如磁铁矿、锆石就有较高保持 He 的能力，在造岩矿物中则以角闪石的保持力强，黑云母的保持力最差）。在某些矿物（例如绿柱石）中，氦的产状比较特殊，因为绿柱石结晶时，有能力从富含

He 的岩浆气体中捕获 He，这时 He 被固定在绿柱石的硅氧四面体六方环的通道中，这种 He 的含量可达 10^{-2} 厘米³/克，与之形成对照的是由 α 衰变产生的放射成因 He，在绿柱石或主要造岩矿物中，其含量只有 ~10^{-4}—10^{-5} 厘米³/克。

И. Н. 托尔斯季欣（Толстихин, 1975）综合了岩石中 He^3/He^4 比值的大量资料，绘出了下列图解（图 10-4）。

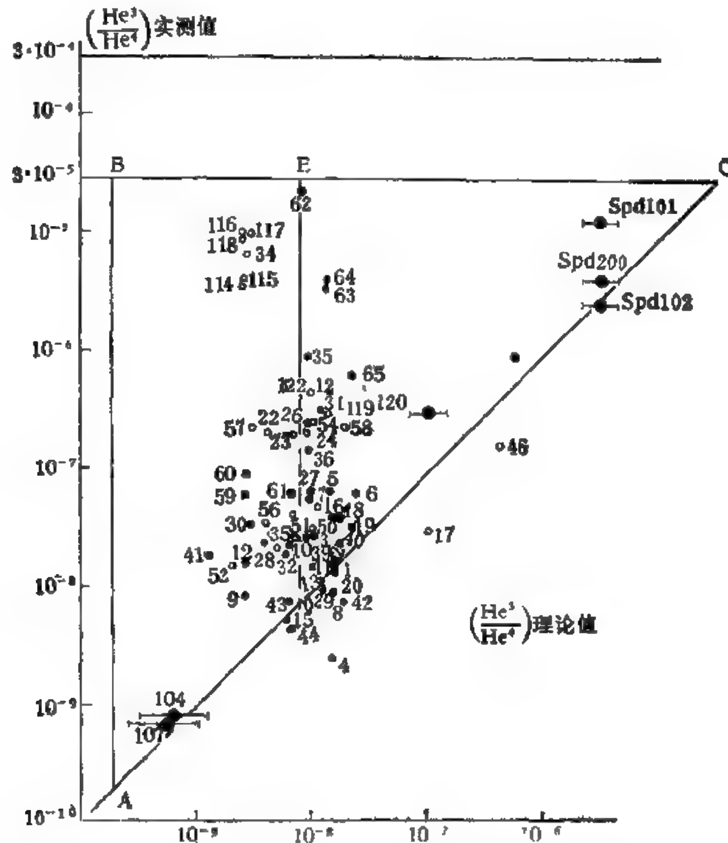


图 10 5　各种岩石中 He^3/He^4 的实测值与理论值的对比图

图例：d——原始氦的同位素成分；　BC——现代地幔氦的同位素成分；　AC——表示放射成因氦的比值线；　OE——表示放射成因氦与地幔氦混合的比值线。

●——酸性岩；　○——基性岩；　■——碱性岩

从这个图解中我们可以得出岩石中 He^3/He^4 比值变化的几点规律：

1）实际上所有样品都集中在 ABC 的三角形中，在充满样点和没有样点的两个半平面之间有一条自然的界线 AC。具体地说，就是所有岩石的实测比值，照例都接近或超过理论比值。

2）样点分布在两个方向上比较集中；一个 AC 方向，这个方向表现得比较弱，主要是富含 Li、U、Th 等矿物岩石样点分布的范围。第二个是 OE 方向，沿着这个方向分布的点，主要是 Li、U、Th 的含量只达到地壳值的各种岩石。

这说明 Li、U、Th 含量高的样品，He^3/He^4 比值是接近理论值的，而含量低的样品，其比值却高于理论值。

图 10-6 中样点的分布表明，Li 含量高的样品 He^3/He^4 比值肯定是高的，这些样点的分布与 AC 方向基本一致。而在 OE 方向上则是 Li 含量低的样品，其中可以有很高的比值 (2.5×10^{-5})，但大部分样点 He^3/He^4 比值是低的，其变化在 10^{-7}—10^{-8} 之间，这时 He^3 含量变化似乎与 Li 的含量无关。由于这些样品是代表不同年代（从 3.10^9 年到现代）、不同地理和地质位置、不同成分(从酸性到超基性岩)，其中 He^3/He^4 比值最低的样品为 $\sim10^{-8}$ (见样品 1, 2, 8, 13, 11, 15, 29, 43, 44)，这是接近典型放射成因氦的数值。最

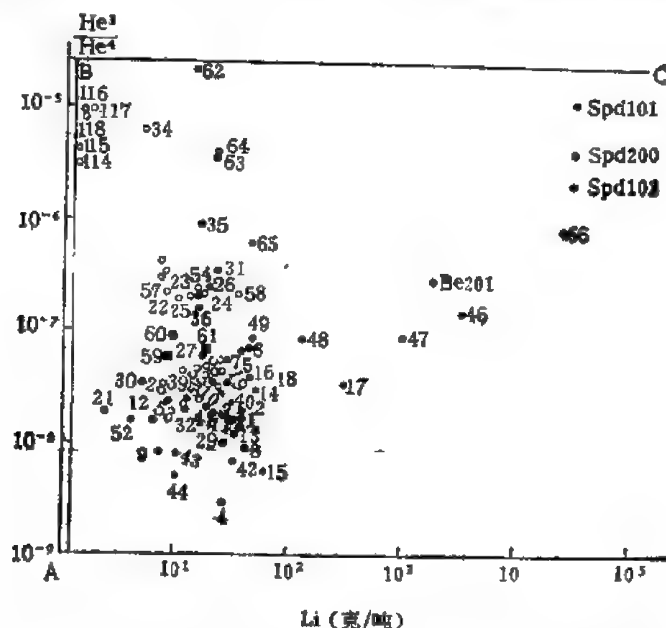


图 10-6　各种岩石矿物中 Li 的含量与 He^3/He^4 的比值关系图

高的比值为 1—2.5×10^{-5} (见样品 34, 62, 116, 117, 118)，这是典型地幔氦的数值。

从上述岩石中氦同位素成分的实测值可得出这样的结论：引起地壳中岩石的氦同位素成分变化的主要原因是放射成因氦 ($He^3/He^4\sim10^{-8}$) 的不断累积，而岩石中原始的地幔氦 ($He^3/He^4 = 3.10^{-5}$—3.10^{-4}) 不会再增加，从而引起了岩石中 He^3/He^4 比值的下降。

近年来对现代火山活动带、高温热泉、地震活动带的热液中氦的分布进行过研究，发现其中有比较高的 He^3/He^4 比值 ($\sim10^{-5}$)，这个比值实际上比地壳稳定地区（古老的结晶基底和有厚层沉积岩覆盖的地区）高 3 个数量级（例如在冰岛的热泉中 He^3/He^4 比值 $>1.10^{-5}$，其中一个热泉的比值达到 3.10^{-5}，是比值最高的唯一例子，此外在苏联堪察加地区的热泉，比值也达到 1—1.4×10^{-5}，即稍低于冰岛热泉的比值。而与之对比的俄罗斯地台区，游离和溶解的氦气流的 He^3/He^4 比值只有 2.35×10^{-8})，这种差别清楚地表明在火山带的热液中含有原始氦。

铀-钍-氦法是计算岩石地质年龄的方法之一，但由于氦的扩散能力强，在岩石及矿物中氦的损失往往比较大，因此不易测出准确的地质年龄。

在陨石中因长期受宇宙射线作用，产生了一系列的宇宙成因核，故 He^3 也是陨石中常见的宇宙成因核之一。已知陨石中 He^3/He^4 比值比地球大气圈的比值大 25 万倍。因此根据陨石中宇宙成因 He^3 的含量及其产率，就可以计算出陨石的宇宙暴露年龄。

三、氖的地球化学

氖有三个稳定的同位素，它们的质量数分别是 Ne^{20}、Ne^{21}、Ne^{22}。在干燥空气中氖的丰度为 18.18 ppm（体积）。氖同位素的相对丰度分别是 Ne^{20}——$90.5\pm0.07\%$，Ne^{21}——$0.268\pm0.002\%$、Ne^{22}——$9.23\pm0.07\%$。关于大气圈中氖的成因虽然还不清楚，但当地磁强度低的时期，宇宙射线可以进入大气圈，氧受宇宙射线作用可产生氖。

G. W. 韦特雷尔(Wetherill)从刚果的沥青铀矿中发现有过量的 Ne^{21} 和 Ne^{22}，他认为这是下列反应的产物：$O^{18}(\alpha, n)Ne^{21}$ 和 $F^{19}(\alpha, n)Na^{22}\xrightarrow{\beta}Ne^{22}$。在加拿大安大略的碳铀钍矿中，氖含量达到 7.5×10^{-6} 厘米^3/克。上述的核反应表明：Ne^{21} 是 O^{18} 衰变的产物。已知地质历史上氧的含量发生过明显的变化，因此 Ne 在大气圈的成分中，特别是 Ne^{21} 也会发生变化。至于在海洋中氖的含量为 1.92×10^{-4}—1.53×10^{-4} 毫升 (STP)/升，含量的变化主要与它在海洋中的溶解温度有关，而大气圈中 Ne 分压的变化，则与水体和空气的混合以及气泡在水中的溶解程度有关。已知海水与大气圈中 Ne 的同位素成分并没有明显的差别。

表 10-4 石陨石及大气圈中 Ne 的含量表（10^{-6}毫升/克）

样品	地质年龄（Ar法）百万年	Ne	Ne^{20}	Ne^{21}	Ne^{22}	Ne^{21}/Ne^{20}	Ne^{22}/Ne^{20}	Ne/He · 100
大气圈						0.00283	0.0910	
陨石								
1 奥汉斯克	4500	0.022	0.01	0.006	0.006	0.6	0.6	0.15
2 耶列诺夫卡	4000	0.156	0.053	0.05	0.053	0.95	1.0	1.0
3 萨拉托夫	3800	0.10	0.03	0.036	0.036	1.2	1.2	0.83
4 别尔别列	3600	0.068	0.034	0.017	0.017	0.5	0.5	0.45
5 若夫特涅夫	3000	0.20	0.06	0.065	0.074	1.1	1.2	1.1
6 佩尔沃麦(黑色变种)	1800	0.017	0.013	0.002	0.002	0.15	0.15	0.55
7 佩尔沃麦(灰色变种)	640	0.033	0.017	0.008	0.008	0.47	0.47	1.7
8 帕德瓦尔宁克亚	1000	0.072	0.037	0.019	0.016	0.53	0.43	2.8
9 库纳沙克(灰色变种)	700	0.016	0.0075	0.0042	0.0042	0.56	0.56	1.0
10 达罗耶佩斯扬	4800	19.4	17.8	0.18	1.4	0.01	0.08	0.27

以上数值表明：Ne 的同位素成分在石陨石与大气圈之间有明显的不同，但在石陨石样品之间还是比较接近的。一般认为，陨石中的氖主要是宇宙成因的，陨石中惰性气体的产率则取决于以下几个因素：1）宇宙射线照射时间的长短；2）宇宙射线的强度；3)陨石的化学成分；4）被研究样品在陨石中的深度。

从表 10-4 中的数值可知，宇宙成因 Ne 产率最高的是 8 号陨石，这块陨石并不大，宇宙射线有可能穿透它，可以认为其中含的都是宇宙成因 Ne。但其它陨石的宇宙成因 Ne 的产率差别就很大（例如 1、6、9 号陨石的产率比较低，而 5、3、2、7 号陨石的产率就比较高，这后一类陨石的产率已接近 8 号陨石的水平）。应当指出某些陨石的年龄差别很大，但它们的宇宙成因 Ne 的产率却是相同的。例如 3、2、7 号陨石中 Ne^{20}、Ne^{21}、Ne^{22} 的产率差别不大，可以认为基本上是一致的。但比较它们的年龄，则 3、2 号陨石比 7 号陨石大 6—7 倍。这种陨石的年龄相差好几倍，而其宇宙成因 Ne 的产率却几乎相同，就客

观上说明过去几十亿年的时间内，宇宙射线的强度没有发生多大的改变。如果这样的解释是对的，那么引起陨石中宇宙成因 Ne 产率变化的原因，是由于陨石受到不同程度的掩盖和陨石的化学成分有差别，当然要解决这个问题还要作进一步的研究工作。

R. O. 佩彭(Pepin, 1968)认为：碳质球粒陨石中的氖，是宇宙成因 Ne 与捕获 Ne 的混合物，在 Murray 陨石中还含有太阳类型的原始 Ne。他们认为捕获 Ne 本身是复杂的。可以假设它是由两部分的 Ne 组成，一部分是行星分离物或称 Ne-A，其特点是 $Ne^{20}/Ne^{22}=8.2$，另一部分是太阳分离物或称 Ne-B，其特点是 $Ne^{20}/Ne^{22}=12.5$。最近 D. C. 贝莱克（Black, 1972）用分阶段加热法从陨石中得到三种捕获 Ne，即 Ne^{20}/Ne^{22} 分别为 ≥14，11.2和≤3.4，其中 1 和 3 部分比较稀少，占Ne的总量不到 10%，第 2 部分虽然丰富，但不可能是真正的独立组分，有时可以认为它是 8.2 和 12.5 两个组分的混合物。尽管捕获 Ne 的情况这样复杂，但对于大多数样品把 Ne 划分出宇宙成因 Ne_C 和捕获 Ne_T 仍然是合适的。

四、氩的地球化学

氩有三个稳定同位素 Ar^{36}、Ar^{38}、Ar^{40} 和两个不稳定同位素 Ar^{37}、Ar^{39}。据卡梅伦(1967)计算，在太阳系中氩同位素的相对丰度是：Ar^{36}——84.2%，Ar^{38}——15.8%，Ar^{40}～0.01%。这说明在太阳系的原始气体中 Ar^{40} 的数量是很少的。而在地球大气圈中氩同位素的相对丰度是：Ar^{36}——0.337%，Ar^{38}——0.063%，Ar^{40}——99.600%。其情况正好与太阳系相反，以 Ar^{40} 占主导地位。

一般认为，由放射性 K^{40} 衰变形成的 Ar^{40}，是大气圈中 Ar 的主要来源。在开始时就存在岩石中的 Ar^{40}，由于岩石在地质历史上受到熔融、变质、侵蚀等地质作用，使 Ar^{40} 被释出到大气圈中。而氩在化学上的惰性使它只能残留在大气圈，不会进入到沉积物内。若与氦相比氩显得太重了，它不会象氦那样，脱离地球的引力场进入到宇宙空间去。因为在大气圈中 Ar 的数量，应当能代表在地质历史中从岩石释出到大气圈中的总量。所以 G. J. 沃塞伯格（Wasserburg）指出，大气圈中 Ar 的数量，应与地壳岩石的去气作用释出 Ar 的数量、岩石中 K 的数量和年龄等都有密切的关系。

黑田（P. K. Kuroda, 1977）对花岗岩中氩的同位素分布情况的研究表明，与大气圈的氩比较，岩石中的氩实际上也是由纯粹的 Ar^{40} 组成，并且其中的 Ar 含量与岩石年龄呈正比关系。П. Е. 达蒙（Дамон, 1958）认为，可利用岩石中 He^4/Ar^{40} 比值的变化，说明地质情况的改变。我们知道产生 He^4 和 Ar^{40} 两种同位素的母体是 U + Th 和 K，也就是说，在成因上 He^4/Ar^{40} 应与 U + Th/K 比值成正比关系。但事实上，异常离的 He^4/Ar^{40} 比值并不经常与 U + Th/K 比值的变化有关，而完全取决于放射成因同位素在岩石中迁移的过程。已经确定在造岩矿物中 He^4 的活化能实际上在所有情况下都比 Ar^{40} 低。故在放射性元素比值低的岩石中，当温度比较低时，首先失去的是大部分 He^4，随着温度上升再失去剩下的 Ar^{40}。据作者的研究结果，岩石中 He^4/Ar^{40} 的实测比值比理论值平均要低 2 个数量级，这表明岩石一般失去 He^4 的数量大于 Ar^{40}。因为如果岩石受到进一步的破坏，则 He^4/Ar^{40} 比值会降得很低。所以在山前拗陷、山间盆地和现代地槽区的含石油天然气地层中，He^4/Ar^{40} 比值通常低于典型的陆台地区。相反，当岩石是处在有利于

保存惰性气体的条件下，失去的只是大部分 He^{4}，Ar^{40} 则能很好地被保存下来。与这类岩石有关的气体中将出现异常高的 He^{4}/Ar^{40} 的比值(例如苏联希宾苔原地区的碳化氢气体中，发现 He^{4}/Ar^{40} 比值这到 160—270。在我国也曾利用 He^{4}/Ar^{40} 比值来研究四川泸州地区二、三叠系地层中天然气藏的情况)。

对陨石的研究结果证明，其中大部分氩都是放射性 K^{40} 衰变的产物。用钾氩法测定石陨石的年龄，大多数都在45亿年左右，这与用其它方法测定的年龄是一致的，但也有部分年龄偏低，这可能与样品中 Ar 的逸散有关。在陨石中除放射成因 Ar 外，还有宇宙成因的 Ar，它是宇宙射线对铁、钙核散裂作用的产物，在这些宇宙成因的 Ar 中，Ar^{36}、Ar^{38} 和 Ar^{40} 三种同位素的相对丰度则大致相等。根据在宇宙空间中，陨石和宇宙射线散裂作用而引起的核反应系数，有可能计算出陨石的宇宙暴露年龄，这种反应还可产生不稳定的 Ar^{37} 和 Ar^{39} 核。一般认为：陨石中的 Ar^{36} 和 Ar^{38} 的同位素成分是由两个部分 Ar 组成，原始氩或捕获 Ar_T 的比值是 $Ar_T^{36}/Ar_T^{38} = 5.32$，这表明捕获 Ar_T 中应以 Ar_T^{36} 为主；而宇宙成因 Ar_C 的比值是 $Ar_C^{36}/Ar_C^{38} = 0.66$，这表明宇宙成因 Ar_C 中是以 Ar_C^{38} 为主。所以根据陨石中 Ar^{38} 的含量计算宇宙暴露年龄时，由于受到 Ar_T^{38} 组分的影响，不同陨石中 Ar^{30} 的暴露年龄可以有较大的误差，因此需要根据陨石中捕获组分的多少加以修正。

五、氪和氙的地球化学

在大气圈中氪和氙都是很稀有的气体组分。氪共有 6 个稳定的同位素，它们的相对丰度是：Kr^{78}——0.354%，Kr^{80}——2 27%，Kr^{82}——11.56%，Kr^{36}——11.55%，Kr^{84}——56.90%，Kr^{86}——17.37%。此外还有两个放射性同位素 Kr^{81} 和 Kr^{85}，前者的半衰期为 2.1×10^{5} 年，它是宇宙射线作用于大气圈中的产物；后者的半衰期为 10^{3} 年，主要是核爆炸在大气圈中引起裂变的产物。在对流层中的干燥空气中含氪 1.4×10^{-4}% (体积)。

氙共有 9 个稳定同位素，它们的相对丰度是：Xe^{124}——0.126%，Xe^{126}——0.115%，Xe^{128}——2.17%，Xe^{129}——27.5%，Xe^{130}——4.26%，Xe^{131}——21.4%，Xe^{132}——26.0%，Xe^{134}——10.17%，Xe^{136}——8.39%。

在太阳系中 Xe 的丰度是 5.38 个原子($Si = 10^{6}$)，在内地行星中，由于挥发组分的稀释作用，Xe 的含量更低了，因此在地球上 Xe 含量已降到 0.05×10^{-5} 个原子 ($Si = 10^{6}$)。但在陨石中，Xe 含量比地球大，特别是碳质球粒陨石中比地球大 740 倍。已经证实陨石中 Xe 的同位素成分与地球有一些差别。

表 10-5 数字表明，碳质球粒陨石比地球富含轻同位素 (Xe^{129} 除外)。根据氙在碳质球粒陨石中的丰度和同位素成分的特点，许多科学家都认为，它是原始氙真正的代表，当形成陨石的母体在原始太阳系中冷却时，从太阳系中捕获原始氙。

在陨石中氪的含量变化很大，其中显然含有不同成因的氪，但其中以捕获氪最为常见，它与对流层中氪的成分很近似。另一种衰变成因的氪，已经肯定它是由 n、α 质点与 Br、I 反应的产物，还有一种宇宙成因氪 Kr_C^{81}，可用来计算陨石的宇宙暴露年龄。

至于在岩石中的氪，G. W. 韦特勒尔 (Wetherill, 1953)已证实刚果的黑稀金矿中含有由 U^{238} 和 Th^{232} 自发裂变的氪，沥青铀矿中含有中子诱发裂变的氪。在加拿大安大略比斯纳矿区的碳铀钍矿中，发现有比较高的氪含量，达到 1.1×10^{-6} 毫升 (STP)/克。这种由

表 10-5　在地球及陨石中 Xe 的丰度及同位素成分的比值

	地　球		碳质球粒陨石
Xe 的丰度	大气圈 古老花岗岩	0.087 ppm (体积) 3.4×10^{-10} 毫升 (STP)/克	4.2×10^{-8} 毫升 (STP)/克
Xe 同位素成分的比值 (以 Xe^{132} 为一单位)	Xe^{124}	0.003575	0.00486
	Xe^{126}	0.003331	0.00439
	Xe^{128}	0.07137	0.0830
	Xe^{129}	0.9832	—
	Xe^{130}	0.1515	0.1619
	Xe^{131}	0.7876	0.820
	Xe^{132}	1.000	1.000
	Xe^{134}	0.3882	0.082
	Xe^{136}	0.3298	0.322

裂变产生的 Kr 不太可能是大气圈中 Kr 的主要来源。

在陨石中人们测得 Kr 的含量，实际上是宇宙成因 Kr_C 和捕获 Kr_T 的总和。O. 尤格斯特 (Eugster, 1969) 曾指出：球粒陨石中的 Kr^{83}_C 和 Xe^{126}_C 与 Ne^{21}_C 有关，它们之间关系的经验公式是：

$$Kr^{83}_C = 3.9\times10^{-5}(Ne^{21}_C)$$

$$Xe^{126}_C = 1.9\times10^{-6}(Ne^{21}_C)。$$

因此利用这个关系式就可以计算出不同陨石中 Kr^{83}_C 与 Xe^{126}_C 的数值，用实测值减去 Kr^{83}_C 或 Xe^{126}_C，即可得到 Kr^{83}_T 和 Xe^{126}_T 的数值。

在星体及陨石中已观察到许多事实，证明某些超铀元素裂变成因的碎片中，Xe 同位素有异常现象，即 Xe^{129} 和 Xe^{131} 的丰度高于它正常裂变的产量，这部分过量的 Xe 显然是 Cf^{252} 碎片发生 β 衰变后的产物。但一般陨石中的放射成因 Xe_r 主要与碘有关。已知 I^{129} 可衰变成 Xe^{129}。当中子辐射时，$I^{127}(n,\alpha)I^{128}$，再由 I^{128} 衰变为 $Xe^{128}+\beta^-$。由于 I^{129} 的半衰期很短 (1700 万年)，陨石中目前已不再含 I^{129}，只能从 Xe^{129} 来估计它的存在。因此碘-氙的形成作用是陨石形成过程的一个标志，它可代表陨石从银河系物质中分离出来时起，到陨石冷却到 Xe 得以保存的时候为止，这段时间的间隔实际上就是陨石形成的年龄，所以碘-氙法也是计算陨石年龄的一种方法。由于陨石从银河系核合成环境中脱离出来时，I^{129} 与 I^{127} 的比值取决于当时元素的合成作用，对于这种作用的细节我们暂时还不太了解，因此我们得出陨石脱离银河系后的时间间隔只能从理论上大概地加以计算，而不是什么绝对的数值。

参 考 文 献

一般问题部分

戈尔德施密特，V. M.，1954，地球化学，中译本，1959，科学出版社。
戈尔德施密特，V. M.，1952，火成岩及矿物中的稀有元素，中译本，1959，地质出版社。
中国科学院贵阳地球化学研究所，1976，简明地球化学手册，科学出版社。
中国科学院贵阳地球化学研究所，1979，华南花岗岩类的地球化学，科学出版社。
韦克思，M. E（黄素封译），1965，化学元素的发现，商务印书馆。
南京大学地质学系，1974，中国东南部不同时代花岗岩类及其与某些金属矿床成矿关系，中国科学，第1集。
南京大学地质学系，1979，地球化学（修订本），科学出版社。
武汉地质学院地球化学教研室，1979，地球化学，地质出版社。
南京大学地质学系，1981，华南不同时代花岗岩类及其与成矿关系，科学出版社。
黎彤，1976，化学元素的地球丰度，地球化学，第1期。
戴安邦等，1964，无机化学，人民教育出版社。

Allen, C. W., 1973, Astrophysical Quantities, Third edition, The athlone press.

Aller, L. H., 1961, The abundance of the elements, New York, Interscience.

Ahrens, L. H., 1954, The lognormal distribution of the elements, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 5**.

Ahrens, L. H., 1965, Distribution of the elements in Our planet.

Ahrens, L. H. (Editor), 1968, Origin and distribution of the elements, *pergamon-press*, Oxford-London.

Bethke, P. M., Barton P. B., 1971, Distribution of Some minor elements between Coexisting Sulfide minerals, *Econ. Geol.* **Vol. 66**.

Cameron, A. G. W., 1959, A revised table of abundances of the elements, *Astrophys. J.* **129**.

Clark, M. C., Swaine, D. J., 1962, The contents of several trace elements in the standard rocks of G-I and W-I. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 26**.

Cotton, F. A., Wilkinson G., 1962, Advanced inorganic chemistry, New York, Interscience publ.

Fairbridge, R. W., 1972, The encyclopedia of Geochemistry and environmental sciences, New York.

Fleischer, M., 1955, Minor elements in some sulfide minerals, *Econ. Geol* **Vol. 50**.

Fouche, K. F., Smales, A. A., 1967, The distribution of trace elements in chondritic meteorites I, Gallium germanium and indium, *Chem. Geol.*, **2**.

Haskin, L. A. et al., 1970, Rare earth and other trace elements in Apollo-II lunar Samples, proceedings of the Apollo-II Lunar Science Conference, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Supplement 1,2**.

Jonsen, B. B., 1973, patterns of trace elements partitioning, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 37**, No. 10.

Krauskopf, K. B., 1955, Sedimentary deposits of rare elements, *Econ. Geol.* **Vol. 50**.

Krauskopf, K. B., 1971, The Source of Ore metals, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 35**, No. 7.

Lovering, J. F., 1957, The geochemical behaviour of elements in meteorites, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, **41**.

Laul, J. C., Schmitt R. A., 1973, Chemical composition of Lunar-20 rocks and Soil and Apollo-16 Soils, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 37**.

McCarthy, T. S. et al., 1976, Trace element distribution patterns and relationship to the crystallization of granitic melts, *Geochim. et cosmochim. Acta*, **Vol. 40**, No. 11.

Rankama, K., Sahama T. G., 1950, Geochemistry, Chicago.

Rankama, K., 1954, Isotope Geology, London, *Pergamonpress*.

Sen, N. et al., 1959, Trace elements in minerals from rocks of the southern California batholith, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 16**, No. 1/3.

Suess, H. E., Urey H. C., 1956, Abundances of the elements, *Rev. Mod. Phys.* **Vol. 28**.

Taylor, S. R., 1964, Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**.

Toksoz, M. N. et al., 1972, Lunar Crust Structure and composition, *Science*, **Vol. 176**.

Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H., 1961, Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, *Geol. Soc. Amer. Bull.* 72.

Wedpohl, K. H et al., 1969—1979, Handbook of geochemistry, Vol. I—II (1—5). Springer-verlag Berlin. Heideberg New York.

White, W. H., Northcote K. E., 1962, Distribution of metals in a modern marine environment, *Econ. Geol.* **Vol 57**

Yudovich, Y. E., Shastkevich Y. G., 1966, Coal ashes and the rare element content of ashes, *Chem. Abs.* 65.
Yudovich, Y. E. et al., 1972, Mean trace element contents in coals, *Geochem. Internat.* 9.
Виноградов, А. П., 1962, Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженых горных пород Земной коры, *Геохимия*, № 7.
Виноградов, А. П., 1957, Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд-во АН СССР.
Виноградов, А. П. (Отв. редактор), 1963, Химия Земной Коры, т. 1, Изд-во АН СССР.
Виноградов, А. П. (Отв. Редактор), 1964, Химия Земной Коры, т. 2, Изд-во "Наука".
Виноградов, А. П. (Отв. редактор), 1975, Космохимия луны и планет, Изд-во "Наука".
Войткевич, Г. В., Мирошников, А. Е. и др., 1970, Краткий спровочник по геохимии, Изд-во "Недра".
Григорьев, В. М. и Момджи, Г. С., 1966, Редкие элементы в железных рудах, геол. месторождений редких элементов, вып. 29.
Геохимия редких элементов, 1959, Сборник статей,М., Изд-во иностр. лит-ры.
Геохимические Циклы, 1960, М., Госгеолтехиздат.
Ермолаев, Н. П. и др., 1976, Геохимические особенности гранитизации в рудных горях, *Геохимия*, № 5.
Еременко, Н. А., Панкина, Р. Г., 1971, Вариации в сульфатах современных и древних Морских Водёмов Советского Союза, *Геохимия*, № 1.
Иванов, В. В., 1966, Геохимия рассеянных элементов Ga, Ge, Cd, In, Tl в гидротермальных месторождениях. Изд-во "Недра".
ИМГРЭ АН СССР, 1964, Геохимия редких элементов, Изд-во "Наука".
ИГЕМ АН СССР, 1973, Очерки геохимии отдельных элементов, Изд-во "Наука".
Комаров, М. В., 1963, О геохимической специализации рудообразующих магматогенных растоворов в отношении минерализаторов, *Геол. руд. Местор.*, № 6.
Наумов, Г. Б. и др., 1971, Спровочник Термодинамических величин для геологов М. Атомиздат.
Овчинников , Л. Н. и др., 1970, Геохимия магматических пород, *Геохимия*, №4.
Остафийчик, И. М., Толстой, М. И., 1972, Статистические закономерности распредерения химических элементов в гранитоидах, Изд-во "Недра".
Ронов, А. Б. и Ярошевский, А. А., 1969, Химическое строение Земной коры, *Геохимия*, № 11.
Таусон, Л. В., 1961, Геохимия редких элементов в гранитоидах, Изд-во АН СССР.
Таусон, Л. В., 1974, Геохимические типы гранитоидов, *Докл*, АН СССР, т. 216, № 2.
Тугаринов, Л. И., Коваленко, В. И., 1973, Геохимия гранитоидов Нигерии, Изд-во "Наука".
Тугаринов, А. И., и др., 1976, Эволюция химического состова Земной коры, *Геохимия*, № 8.
Ферсман, А. Е., 1959, Геохимия, Избр. тр. т. 5. Изд-во АН СССР.
Холодов, В. Н., 1959, Некоторые вопросы поведения редких и рассеянных элементов в осадочном процессе, труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 2.

硅

Ahrens, L. H., 1964, Element distribution in igneous rocks-VII. A reoinnaissance survey of the distribution of SiO_2 in granitic and basaltic rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**.
Schink, D. R., 1967, Budget for dissolved silica in the Mediterranean sea, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31**.
Krauskopf, K. B., 1956, Dissolution and precipitation of silica at low temperature, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 10**.
White, D. E., 1956, Silica in hot-spring waters, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 10**.
Алексина, И. А., 1960, О распределении аутигенного кремнезма в иелистых осадках средней части Каспийского моря, Докл. АН СССР. Т.130, № 3.
Бруевич, С. В., 1953, К геохимии кремния в море, *Изв. АН СССР. Сер. Геол.* № 4.
Ганеев, И. Г., 1963, О возможной форме переноса кремнезема в гидротермальных растоворах, *Сов. Геол.* № 12.
Дорфман, М. Д., и др., 1970, О миграции кремния при гипергенном выветривании нефелина под действием фторсодержащих растворов, *Геохимия*, № 9.
Карякин, А. В., и др., 1975, О взаимодействии воды с кремнеземом, *Геохимия*, № 10.
Левитан, М. А., и др., 1975, Генезис кремней в осадках Тихого океана по данных изотопнного состава кислорода и анализа особенностей их распределения, *Геохимия*, № 3.
Накавник, Н. И., 1947, Вторичные кварциты, их минеральные факции, генезис и практическое значение, *Изв. АН СССР. Сер. Геол.* № 1.

铝

林耀庭，1960，论我国沉积型铝土矿生成的主要规律，地质论评，第3期。

Degens, E. T., 1965, Geochemistry of sediments, Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall.

Chinner, G. A., 1966, The significance of the aluminium silicates in metamorphism, *Earth Sci. Rev.* **Vol. 2.**

Durum, W. H. et al., 1963, Implication of the minor element content of some major stream of the world, *Geochim. et Cosmochim. Acta,* **Vol. 27.**

Sackett, W. et al., 1962, Distribution of aluminium species in the hydrosphere-1. Aluminum in the ocean. *Geochim. et Cosmochim. Acta,* **Vol. 26.**

Грин, Д. Х. и др., 1968, Происхождение базальтовых магм, В кн. Петрология верхней мантии, М., "Мир".

Мигдисов, А. А., 1960, О соотношении титана и алюминия в осадочных породах, **Геохимия, № 2.**

Ронов, А. Б., 1970, Эволюция химического состава пород щитов и осадочного покрова Русской и Североамериканской платформы, **Геохимия,** № 4.

镁

Berner, R. A., 1966, Chemical diagenesis of some modern carbonate sediments, *Amer. J. Sci.* **Vol. 264.**

Chave, K. E., 1954, Aspects of the boichemistry of Mg. 2.

Calcareous sediments and rocks, *J. Geol.* **Vol. 62.**

Daughtry, A. C. et al., 1962, Magnesium isotopic distribution in dolomite, *Geochim. et Cosmochim. acta* **Vol. 26.**

Glover, E. D. et al., 1967, Synthesis of magnesium calcites, *Geochim. et Cosmochim. acta,* **Vol. 31.**

Kretz, R., 1963, Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages, *J. Geol.* **Vol. 71.**

Rosenberg, P. E. et al., 1967, Calcite-dolomite-magnemite stability relations in solutions: the effect of ionic strength, *Geochim. et Cosmochim. Acta,* **Vol. 31.**

Sarin, Dev. D., 1962, Cyclic sedimentation of primary dolomite and limestone, *J. Sediment. Petrol.* **Vol. 32.**

Барисенко, Г. С., и др., 1974, Распределение Si, Mg, Fe, Mn, Ca и Cr между кристаллами оливина и перидотитовыми расплавый/по экспериментальным данным/, *Геохимия,* № 5.

Елисев, Э. Н., 1959, Проблемы геохимии, Выпуск первый, Львов.

Золотарев, В. Н., 1974, Магний и стронций в кальците раковин некоторых современных двустворчатых моллюсков, *Геохимия,* №3.

钙

米利曼，J. D.，1978，海洋碳酸盐，地质出版社。

Borch, C. von der., 1965, Distribution and preliminary geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia, *Geochim. et Cosmochim. Acta,* **Vol. 29.**

Chave, K. E. et al., 1962, Observation on the solubility of skeletal carbonates in aqueous solutions, *Science,* **Vol. 137.**

Ingerson, E., 1962, Problems of the geochemistry of sedimentry carbonate rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta,* **Vol. 26.**

Cloud, P. E, Jr., 1962, Behaviour of calcium carbonate in sea water, *Geochim. et Cosmochim. Acta,* **Vol. 26.**

Wyllie, P. J. et al., 1960, The system CaO-CO_2-H_2O and the origin of carbonatites, *J. Petrol.* **Vol. 1.**

Zen, E., 1960, Carbonate equilibria in the open ocean and their bearing on the interpretation of ancient carbon rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta,* **Vol. 18.**

Вейль, П. К., 1960, Изменение растворимости углекислого кальция, связанные с температурой и содержанием углекислоты, *Геохимия,* № 6.

Хоботьев, В. Т., 1960, О биогеохимических провинциях с недостаточностью кальция, *Геохимия,* № 8.

钠

陈国达，1978，成矿构造研究法，地质出版社。

夏林圻、黄月华，1979，从钠质斜长石的结构状态论西北等地细碧-角斑岩的成因，地球化学，第1期。

Ahrehs, L. H. et al., 1964, Physics and Chemistry of the Earth, The Macmillan Company, New York.

Ahrens, L. H., 1964, Notes on the Na-K fractionation in chondrites, *Geochim.et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**.

Anderson, D. H. and HE Hawkes., 1958, Relative mobility of the comon elements in weathering of some schist and granite areas, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 14**.

Barth, T. F. W., 1961, Abundance of the elements, areal averages and geochemical cycles, *Geochim. et, Cosmochim. Acta*, **Vol. 23** 1—8.

Rerry, F. A. F., 1968, Membrane filtration and Hydrodynamics of brine fluids in Paleozoic rocks of kansas and Nebraska, *Chem. Geol.* No. 4.

Edwards, G., 1955, Sodium and potassium in meteorites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 8** 285—294.

Edwards, G. and H. C. Vrey Determination of alkali metals in meteorites by a distillation process, *Geochim et Cosmochim. Acta*, **Vol. 7**.

Gammon, J. B. M. Borosik and Holland, H. D., 1969, Potassium-sodium ration in aqueous solution and coxisting silicate melts, *Science* 163.

Hamilton, W. and mountjoy, W., 1965, Alkali content of alpine ultramafic rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 29**.

Livingsone, D. A., 1963, The Sodium Cycle and the age of the ocean, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 27**.

Middleton, G. V., 1960, Chemical composition of sandstones, *Bull. Geol. Soc. Amer.* 71.

Moore, J. G., 1962, K/Na ratio of Cenozoic igneous rocks of the Western United States, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 26**.

Nockolds, S. R., 1954, Average chemical composition of some igneous rocks, *Bull. Geol. Soc. Amer.* 65.

Nockolds, S. R., 1954, The geochemistry of some igneous rock series; Part II. Alkali igneous rock series, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 5**.

Stueber, A. M. and Goles, G. G., 1967, Abundances of Na Mu Cr Sc and Co in ultramafic rocks, *Geochim et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31**.

Виноградов, А. П., 1957, Геохимия редких и рассеннных химических элементов в почвах, Изд-во АН. СССР.

Власов, К. А., *Кузьменко, М. В., 1959. Ловозерский* щелочкой массив, Изд-во АН СССР. *Москва*.

Гундобин, Г. М. и Захаров, Н. Н., 1978, Связь между содержаниями калия и рубидия в метасоматитах проявлений золото-серебряной формации, *Геохимия.*, № 1.

Марытина, В. А. и Петров Б. В., 1971. По ведение щелочных элементов в процессе прогрессвного метаморфизма пород (спатомское нагорде), *Геохимия.*, № 4.

Солюс, А. А. и Флейшман, Д. Т. и Леоотьев В. Г., 1971, К вопросу о происхождении и миграции лития, натрия и калия в пресноводных экосистемах, *Геохимия.* №4.

钾

夏林圻，1976，蚀-略地区细碧-角斑岩系成因及其母岩浆深部分异机制的初步探讨，地质学报，第1期。

Ahrehs, L. H., et al., 1964, Physics and Chemistry of the earth. The Macmillan Company, New York.

Ahrens, L. H., 1963, Element distribution in igneous rocks-VI Negative skewenes of SiO_2 and K, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 27**.

Barth, T. F. W., 1961, Abundance of the elements, areal averages and geochemical cycles, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 23**.

Bloxam, T. W., 1964, *Uranium, thorium, potassium and carbon in some black shales from the South Wales* coalfield, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**.

Edwards, G. and UREY., H. C., 1955, Sodium and Potassium in meteorites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 8**.

Edwards, G. and Urey., H. C., 1955, Determination of alkali metals in meteorites by a distillation process, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, **Vol. 7**.

Holyk, W. and Ahrens, L. H., 1953, Potassium in ultramafic rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 4**.

Kozin, A. N., 1965, Distribution of potassium in the oil field waters of Kuibyshev and Orenburg regions, Geochim.

Murray, E. G. and Adams, J. A. S., 1958, Thorium, uranium and potassium in some sandstones, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 13**.

Ringwood, A. E., 1966, Chemical evolution of the terrestrial planets, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 30**.

Taylor, S. R., 1960, Abundance and distribution of alkail elements in australites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 20**.

Taylok, S. R., 1964, Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**.

Виноградов, А. П., 1957, Геохимия редких и рассенных химических элементов в почвах, Изд. АН СССР.

Боровик-Романова, Т. Ф., 1969, К Биогеохимии щелочных элементов, *Геохимия*, № 9.

Ганзеев, А. А., и Ефимов, А. Ф., 1969, Изоморфизм щелочных элементов в минералах группы астрофиллиты, *Геохимия*, № 3.

Солюс, А. А. и Флейшман, Д. Г. иЛеонтьев, В. Г., 1977, К вопросу о происхождении и миграции лития, натрия и калия. в пресноводных экосистемах, *Геохимия*, № 4.

Герасимовскии, В. И. и Несмеянов, Л. И., 1977, Геохимия щелочей в эффузивных породах исландии, *Геохимия*, № 7.

Зубков, В. С., 1978, Закономерности распредоления калия и редких элементов во вкрапленниках плагиоклаза из эффузивов Центрального Забайкалья, стр. 449—459.

Красинцева, В. В. и Карелина, Л. В., 1971, О миграции Калия вреиных водах, *Геохимия*, № 4.

钛

乌雷舍夫，1957，秦国兴等译，钛矿床的形成与分布规律，1965，中国工业出版社。

北京大学地质地理系地球化学专业，1977 河北某地含钒钛磁铁矿矿床的物质成分和伴生有益组分赋存状态研究；地球化学，第 3 期。

刘若新等，1974，长江上游地区几个层状基性-超基性侵入体中的铁-钛氧化物矿物，地球化学，第 1 期。

兹拉门斯基，Е. Б.，1957，地球化学专辑，第 3 辑，1958，地质出版社。

Buddington, A. F. and Lindsley, D. H., 1964, Irontitanium oxide minerals and synthetic equivalents, *J. Petrol.* **Vol. 5**, No. 2.

Buddington, A. F. et al., 1955, Thermometric and petrogenetic significance of titaniferous magnetite, *Amer. J. Sci.* **Vol. 253**.

Duchesne, J. C., 1972, Iron-titanium oxide minerals in the Bjerkrem-Sogndal Massif. South-Western Norway. *J. Petrol.* **Vol. 13**, No. 1.

Hamilton, D. L. et al., 1964, The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magma, *J. Petrol.* **Vol. 5**, No. 1.

Philipotts, A. R., 1967, Origin of certain irontitanium oxides and apatite rocks, *Econ. Geol.* **Vol. 62**, No. 3.

Соловьев, С. П., 1952, Распределение магматических горных пород в СССР. Госгеолиздат.

Чирвинский, П. Н., 1953, Средний химический состав главных минералов изверженных метаморфических и осадочных пород. Львовское геол об-во при госуниверситете им. я. франко. изд. Харьковского гос. ун-та.

钒

Balsiger, H., Geiss, J., 1969, Vanadium isotropic composition in meteoritic and terrestrial matter. Earth planet, *Sci. Letters*, 6, 117.

Bertrand, D., 1950, The biochemistry of vanadium (trans.) *Bull. Amer. Museum. Nat. Hist.* 97, 411.

Evans, Jr. H. T. et al., 1958, Thermodynamic equilibria of vanadium in aqueous systems as applied to the interpretation of the colorado plateau ore deposits, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 15**.

Evans, Jr. H. T., 1959, The crystal chemistry and mineralogy of vanadium, *U. S. Geol. Surv., profess. paper*, 320, 91.

Fischer, R. P., OHL, J. P., 1970, Bibliography on the geology and resources of vanadium to 1968, *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1316, 1.

Sugawara, K. et al., 1956, Geochemistry of vanadium in natural waters, *J. Earth Sci.* Nagoya Univ., Japan, 4, 44.

Weeks, A. D. et al., 1955, a New Vanadium Oxide from Arizona, *Amer. Mineralogist*, 40, 207.

Борисенко, Л. Ф. и Усков, Е. Д. 1978. К геохимии Ванадия в ультрабазитах Качканарского массива (Урал) "Пробл. Геол. Редк. Элементов", М.

Борисенко, Л. Ф. и Буоков, В. В. и др., 1977, О распрелении ванадия в корах выветривания бокситах и осадочных железных рудах, *Геохимия*, №4.

Фоминых, В. Г. и др., 1976, Закономерности распределения Ванадия в рудах Гусевогорского месния. "Ежегодник. 1976, АН СССР, уральск. Науч. Центр. Ин-т геол. и геохимин", Свердловск.

铬

王述平，1977，岩浆多次分熔和控制铬铁矿的岩相——构造、物理化学条件，地质学报第1期。

白吉文等，1977，铬铁矿矿床类型及其成因探讨，地质学报，第1期。

杰克逊，E. D.，陈正译，1966，斯提耳特杂岩体超镁铁带，中国工业出版社。

张驰等，1975，新疆含铬超基性岩成因初步探讨，地质学报，第2期。

铬矿译文集，1975，科学出版社。

Clark, L. A., 1965, Geology and geothermometry of the Marbridge nickel deposit, Malartic quebec, *Econ. Geol.* **Vol. 60**, No. 4.

Davidson, D. F., 1961, Metal content of some black shales of the western United States, Geol. Surv. Research.

Gene, C. Ulmes., 1969, Experimental investigations of chromite spinels H. D. B. Wilson. Magmatic ore deposits.

Keith, M., 1954, phase equilibria in the system Mgo-Cr_2O_3-SiO_2, *J. Amer. Ceram. Soc.* **Vol. 39**, No. 10.

Oen, I. S., 1973, A peculiar type of Cr-Ni-mineralization, cordierite-chromite-niccolite ores of Malaga, Spain and their possible origin by liquid unmixing, *Econ. Geol.* **Vol. 68**.

Richard, W. and others., 1971, Platiniferous chromite deposits of straticform type in the early precambrian of west Greenland Mineralium deposits, Vol. 5, No. 3.

Zubovic, P., Stadnichenko, T., Sheffey, N., 1964, Distribution of minor elements in coal beds of the Eastern Interior Region, *Geol. Surv. Bull.* 117-B.

Каневский, А. Я., Древин, А. Я. и др., 1969, Петрохимический и геохимический критерии поисков хромитовых руд в районе Среднего побужья, *Советская. геол.* № 2.

Павлов, Н. В., Григорьева-У Чупры нина. И. И., 1973, Законамерности формирования хромитовых месторождений. Изд-во "Наука" Москва.

Павлов, Н. В., 1968, Хромиты кемпиреайского плутона.

Соколов, Г. А., 1948, Хормиты урала их состав, условия кристаллизации и закономерности распространения ТР. инсти. геол. наук, вып. 97.

Соболев, Н. Д., Ухонов, А. В. и др., 1970, Сравнительное геохимическое изучение ультраосновных массивов в связи с их хромитоностью, *советская геол.* №1.

锰

Callender, E. and Bowser C. J., 1976, Handbook of stratabound and stratiform ore deposits, **Vol. 7**, 341—389.

Cronan, D. S., Thomas R. L., 1972, Geochemistry of Ferromanganese Oxide concretions and associated deposits in lake, *Bull. Geol. Soc. Amer.* **Vol. 83**, No. 5.

Presley, B. J., Kolodny, Y., 1972, Early diagenesis in a reducing Saanich Inlet, British Columbia-II. Trace element distribution in interstitial water and sediment, *Geochim et Cosmochim. Acta,* **Vol. 36**, No. 10.

Spencer, D. W., Brewer, P. G., 1972, Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black Sea, *Geochim et Cosmochim. Acta,* **Vol. 36**, No. 1.

Емельянов, Е. М., Власенно, Н. Б., 1972, Концентрации растворенных форм Ре, Мn и Сu в морских, поровых водах бассейна Атлантического океана, Геохимия, № 10.

Коремевский, С. М., 1973, Марганец в галогенных формациях и вмещающих их толщах, литол и палезн. ископ, № 4.

Кузнецова, Э. Ф., 1973, Висмут в марганцевых минералах и рудах, литология полезные ископаемые, № 3.

Листова, Л. Л., 1961, Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца, Изд- во АН СССР, Москва.

Миллер, А. Д., Фишер, Э. И., 1973, Изучение растворения золота при окислении двуокисью марганца в различных условиях состояния среды, геохимия, № 6.

Сидоренко, А. В., Смирнов, В. И. и др., 1977, 25 Сессия международного геологического конгресса, советская. геол. № 3.

铁

王玉荣等，1979，高温气热溶液中铁元素迁移形式的初步实验研究，成岩成矿实验研究，科学出版社。

王贤觉等，1979，我国前寒武纪含铁石英岩若干矿石类型的风化淋滤实验研究，成岩成矿实验研究，科学出版社。

北京大学地质系地球化学教研室，1979，冀东前寒武纪含铁石英岩淋滤实验的初步探讨，成岩成矿实验研究，科学出版社。

刘英俊，1982，华北邯邢式富铁矿形成条件的实验研究，南京大学学报，第4期。

吴利仁，1978，我国东部中生代陆相火山岩宁芜型铁矿形成的基本原理，地质与勘探，第6期。

曾贻善，1980，关于铁运移形式的某些问题的探讨，地质学报，第54卷，第1期。

韩发、刘玉山等，1979，斜长石蚀变实验——辉石、硬石膏、磁铁矿组合的生成条件，成岩成矿实验研究，科学出版社。

Chou I-ming and Eugster, H. P., 1977, Solubility of magnetite in supercritical chloride solutions, *Amer. J. Sci.* **Vol. 227**, No. 10.

Holsor, W. T. and Schneer, C. J., 1961, Hydrothermal magnetite, *bull. Geol. Soc. Amer.* **Vol. 72**.

Kolb, E. D., Caporaso, A. J. and Landise, R. A., 1973, Hydrothermal growth of hematite and magnetite, *J. crystal growth* 19, pp. 242—246.

Klein, C. and Bricker, O. P., 1977, Some Aspects of Sedimentary and Diagentic Environment of proferozoic Banded Iron-Formation, *Econ. Geol.* **Vol. 77**, No. 8.

Martin, A. F. and Pracinskv, A. J., 1969, Experimental data bearing on the movement of iron in an igneous vapor, *Econ. Geol.* **Vol. 64**.

Белевцев, Я. Н. и др., 1959, Генезис железных руд криворожского бассейна, Изд-во АН СССР.

Калинин, А. С., Нашик, С. А., 1968, К вопросу о формах растворенного железа в гидротермальных условиях, *Докл. АН СССР*, т.**182**, № 1.

Колонин, Г. Р., и Птицын, А. Б., 1974, термодинамилеский анлиз условий гидротермальной рудообразования. новосибирск. "наука" (АН СССР сиб. отд-ние. тр. Ин-т. Геол и геофиз. вып. 101).

Калинин, Д. В., 1961, Химические процессы образования таятского железорудного месторождения, *геохимия*, № 7.

Малинковский, И. Ю., 1973, Парагенетические ассоциации магнетита в системе $CaCO_3$-Al_2O_3-SiO_2-Fe_3O_4 в растворах хлоридов натрия и калия. "Наука".

Мельник, Ю. П., 1973, Физико-химические условия образования докам брийских железестых кварцитов Киев. Наукова думна.

Мипюк, Б. М., 1974, Взаимодействие кремнезема с водой в гидрожермальных условиях. Изд-во наука думка.

Наумов, Г. В., Рыженко, Б. Н. и. др., 1971 Справочник термодинамических величин (для геологов) Атомиздат Москво.

Павлов, Н. В., 1964, О выносе железа при взаимодействии траппового расплава с acl. *гео. руд. место* № 6.

Павлов, Д. И., 1963, О роспределении хлора в породахи минералах и его роли в образовании эндогенных железных руд. *гео. руд. место.* № 1.

宫野敬，1976，西オーストラリア，Hamesley 地域における縞状鉄鉱層の埋没变成作用の物理化学的环境，鉱山地质，1976，第26卷，第5期。

钴

马柳加，Д. П.，1956 地壳中钴的分布，地球化学专辑，第1辑，地质出版社。

林师整，1975，我国某地区铁铜矿床中伴生元素的分布与赋存特征，地球化学，第4期。

Matsumoto, T., 1971, pressure temperature conditions for the formation of peridotite inclusions. An application of a regular solution model to partitioning of Mg. Fe and Co between coexisting olivne and orthopyroxene, *Geochem J.* No. 3.

Векилова, Д. И., 1966, Геохимия кобальта, Изд-во АН Азерб. ССР баку.

Когорко, Л. Н., Лактионова, И. В., Классова, Н. С., 1973, Геохимия элементов семейство железа и ийолит-уртитовом комплексе хибинского массва, *Геохимия*, № 7.

Когарко, Л. Н., 1973, Отношение Ni/Co-индикатор мантийного происхождения магм, *Геохимия*, № 10.

Когарко Л. Н. и др., 1973, Геохимия элементов семейства железа в ийолитуртитовом комплексе хибинского массива, *Геохимия*, № 7.

Крутов, Г. А., 1959, Месторождения кобальта. Госгеолтехиздат.

Яхонтова, Л. А. и др., 1957, Экспериментальное изучение изоморфных отношений между кобальтом и никелем в арсенатах, *Геохимия*, № 3.

伊藤司郎，1973，含銅化鉄鉱鉱床の黄鉄鉱におけるコバルトの分布——とくに変成亡の関連について—，地质调查所目报，24.6.，285—310。

镍

傅德彬，1975，某含镍超基性岩侵入体的地球化学，地球化学，第1期。

Rajamani, V. and Naldrett, A. J., 1978, Partitioning of Fe. CO. Ni and Cu between sulfide liquid and basaltic melts and the composition of Ni-Cu sulfide deposits, *Econ. Geol*. **Vol. 73**.

Wilson, H. D. B.et al., 1969, Geochimistry of some Canadian nickeliferous ultrabasic in trusions. "Magmatic ore deposits", *Econ. Geol*. **Vol. 4**.

Абдуллаев, З. Б., Щербина, В. В., Эфендиев, Г. Х,, 1967, К геохимии никеля и кобальта в ультраосновных пород офиометовой формации малого кавказа, *геохимия*, № 4.

Генкин, А. Д. и др., 1963, О содежание никеля в породообразующих менералах рудоносных габброидобазов норильского месторждения, *геохимия*, № 10.

Герасимовский, В. И., Лактионова, Н. В., 1971, Ванадий, хром, кобальт, никеев и медь в эффузивных породах рифтовых зон восточной Африки, *Геохимия*, № 9.

Эдельштейн, И. И., 1960, К геохимии никеля, *Геохимия*, № 7.

Лихачев, А. П., 1973, О природе магматических месторождений "*Сов. геол*", № 5.

Рябчиков,И. Д,, 1965, Термодинамический анализ поведении малых элементов в ходе кристаллизации силикатных расплавов, "наука" Москва.

Серых, В. И., 1964, К геохимии никеля в гранитоидах, *Геохимия*, № 9.

Сутурин, А. Н. и др., 1974, Геохимия никеля, Кобальта и ванадия в гипербазитах восточного Саяна, *Геохимия*, № 1.

Уиксов, В. А., Лодочников, И. В., 1961, О распространенности Ni и Co в изверженных породах в земной коре, *геохимия*, № 2.

Штейбер, Г. Д. и др., 1963, О распределении никеля в ультраосновных породах улала, *Геохимия*, № 11.

Щербина, Ю. П., Шкорбатов, С. С., 1970, Изотопный состав бора в никеленосных и безникелевых массивах ультраосновных и основных пород кольского полуострова, *геохимия* № 2.

Щергина, Ю. П., Шкорбатов, С. с., 1970, Изотопный состав бора в никеленосных и безникелевых массивах ультраосновных и основных пород кольского полуострова, *Геохимия*, № 2.

锂

Aller, L. H., 1961, Solar and stellar abundances of the elements, Phys. Chem. Earth 4.

Angino, EE, and Billings, G. K., 1966, Lithium content of sea water by atomic absorption spectrometry, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 30**.

Bowden, P; 1966, Lithium in younger granites of Northern Nigeria, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 30**.

Cameron, A. E., 1955, Variation in the natural abundance of the lithium isotopes, *J. Amer. Chem. Soc*. 77.

Engel, A. E. J., Engel, C. G. and Havens, R. G., 1965, Chemical characteristics of oceníc basalts and the upper mantle, *Bull. Geol. Soc. Amer*. 76.

Fabricand, B. PE. S., Imbimbo, M. E., Brey and Weston, J. A., 1966, Atomic absorption analyses for Cl Mg K. Rh and Sr in ocean waters, *J. Geophys Res*. 71.

Heierk, S and Taylor, S. R., 1959, The distribution of Li Na K. Rb Cs Pb and Tl in southern Norwegian pre-Cambrian alkali feldspars. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 15**.

Hirst, D. M., 1962, The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria II. The location and distribution of trace elements. *Geochim.et Cosmochim, Acta*, **Vol. 26**.

Horstman, E. L., 1957, The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 12**.

Krankowsky, D u. O. Müller., 1967, Isotopic composition and abundance of lithium in meteoritic matter, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31**.

Le Maitre RW., 1962, Petrology of volcanic rocks, Gough Island, South Athatic, *Bull. Geol. Soc. Amer*. 73.

Геохимия минралогия и генетические типы месторождений редких элементов. т. 1., 1964, Геохимия редких элементов, Изд-во "Наука".

Геохимия редких элементов в изверженных Горных породах, 1964, изд-во "Наука".

Геология месторождении редких элементов, вып. 21, 1963, Госгеолтехиздат.

Геология месторождений гедких элементов, вып. 2, 1962, Госгеолтехиздат.

Гольдшмит, В. М., 1938, Сборник статей по геохимии редких элементов. Гонти НКТП СССР.

Козлов, В. Д., 1969, К оценке степени концентрации редких элементов в дифференциатах гранитоидных интрузий по минефалам-концентаторам, *Геохимия*, № 3.

Кременецкий, А. А., Самодурова, Л. К., 1969, Геохимия редких щелочных металлов в процессе регионального метаморфизма, *Геохимия*, № 10.

铍

Brinck, J. W. and Hofmann, A., 1964, Distribution of beryllium in the Oslo region, Norway-A geochemical stream sediment study, Econ. Geol., 59.

Gerasimovskiy, VI, L. I. Pavlenko and L. I., Nesmeyanova, 1965, Geochemistry of beryllium in nepheline syenites, Geochem Intern 2, 426—436.

Lavrenchuk, V. N. and E. K. Mikhailova, 1964, Beryllium in Bauxites, Geochem Intern 1, 667—669.

Rushton, B. J., 1960, Beryllium in Tangauyika granitic rocks, *Geochim et Cosmochim. Acta*, **Vol. 20**.

Sandell, E. B., 1952, The beryllium content of igneous rocks, *Geochim et Cosmochim. Acta*, **Vol. 2**.

Sill, C. W. and Willis C. P., 1962, The beryllium content of some meteorites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 26**.

Беус, А. А., 1960, Геохимия берилия и генетические типы берилиевых месторждений. Изд-во АН СССР.

Виноградов, Л. П., 1957. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд-во АН СССР.

Григорьев, К. А., Покровский, П. В. и Червяковская, В. В., 1969, Берилий в карбонатапатите, *геохимия*, № 5.

Григорьев, К. А., 1979, Берилий в горных почвах зона тайни, *Геохимия*, № 3.

Гольдисмидт, В. М., 1938, Сборник статей по геохимии редких элементов. Гонти НКТП СССР.

Коваленко, В. И., Антипин, В. С., Петров, Л. Л., 1977, Коэффициситы распределения бериллия в онгонитах и некоторые вопросы его поведения в редкометальных литийфтористых гранитах, *Геохимия*. № 8.

Костецкая, Е. В., Петров, Л. Л., Петрова, З. И., Модвинова, В. И., 1969, Респределение и связи бериллия и фтора в породах и минералах Джидинского полеозойского комплекса, гранитов, *Геохимия*, № 1.

Меркулов, А. Г., Пустыльников, Л. И., Христофоров, Б. С., 1969, Изоморфное замещение кремния на бериллий в низкотемпературном синтетическом каламинениках кварцевых порфиров, *Геохимия*, № 4.

Мицкевиц, Б. Ф., 1978, Редкие элементы украинского щита и проблемы их прогнозирования. Геохимия и рудообразование, вып. 7.

Солодов, Н. А., 1962, Внутреннее строение и геохимия редкоме тальные гранитных пегматитов, Изд-во АН СССР.

Таусон, Л. В., 1961, Геохимия редких элементов в гранитоидах. изд-во АН СССР.

Таусон, Л. В., Кузьмин, М. И., Антиппин, В. С., Петров, Л. Л., 1969, Бериллии в мезозойских гранитоидах восточного забайкалья, *Геохимия*. № 8.

铷，铯

Abbot, M. J., 1967, K and Rb in a continental igneous rock suite, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 31**.

Abbot, M. J., Pinson, W. H. and Kearns, M. M. Association of rubidium and potassium and their abundance in igneous rocks and meteorites, *Geochim. et Cosmochim Acta*. **Vol. 2**.

Ahrens, L. H. and Edge, R. A., 1961, The k/cs ratio in some basic rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta 25, 91—94.

Bolter, E., Tureian, K. K. and Schutz, D. F., 1964, The distribution of Rb, Cs, Ba in the oceans,

Geochim. Cosmochim. Acta **Vol. 28**.

Butler, J. R., Bowden, P. and Smith, A. Z., 1952, k/Rb ratios in the evolution of the younger granites of Nothern Nigeria, *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **Vol. 26**.

Bolter, E. K. K. Turekian and Schutz. D. F., 1964, The distribution of rubidium, cesium and barium in the oceans, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 28**.

Butler, J. R. and Thompson, A. J., 1963, Cesium in some alkali granites (younger granites) of Northern Nigeria, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 27**.

Durum, W. H. and Haffiy, J., 1963, Implications of minor element content of some major streams of the world, *Geochim. et Cosmoschim. Acta*, **Vol. 12**.

Hurley, P M., 1968, Absolute abundance and distribution of Rb K and Sr in the Earth, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 32**.

Nockolds, S. R. and R. Allen. The geochemistry of some igneoues rock series, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 4**.

Erlank, A. J. and Hofmeyr, P. K., 1966, K/Rb and K/Cs ratios in karroodolerites from South Africa *J. Geophys Res* 71.

Heier, K. S. and Taylor, S. R., 1959, Distribution of Li, Na, K Rb, Cs Pb and Tl in southern Norwegian precambrian alkali feldspars, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 15**.

Rooke, J. M., 1964, Element distribution in some acid igneous rocks of Africa, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**.

Riley, J. P. and Tongudai, M., 1966, Cesium and rubidum in Sea Water, *Chem. Geol.*, 1.

Sreekumaran, C. K. C Pillai and Folsom, T. R., 1968, The concentrations of lithium, potassium rubidium and cesium in some western American rivers and marine sediments, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 32**.

Taubeneck, WH., 1965, An appraisal of some potassium rubidium ration in igneous rocks *J. Geophys Res* 70.

Taubeneck, WH., 1964, Trace element abundances and the chondritic Earth model, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**.

Webster, R. K., Morgan, J. W. and Smales, A. A. 1958, Cesium in chondrites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 15**.

Геохимия минералогия и генетические типы месторождений редких элементов., 1964, т. 1. Геохимия редких Элементов. Изд-во "Наука" Москва.

Геохимия редких элементов в изверженных горных породах. Изд.во "Наука" 1964.

Геология месторождений редких элементов, вып. 17. 1962. Гос. техн. Изд-во.

Перельман, Ф. П., 1969, Литий рубидии стронции и свинец в гранитоидах урала. *Геохимия*, № 1.

Челищев, М. Ф., 1969, О ионо обменных свойствах щелочных полевых шпатов. *Геохимия*, № 7.

Шаков, Ю. А., Плюснин, Т. С., Брандтс, С. Б., 1969, К естественному фракционированию изотопов Лития. *Геохимия*, № 6.

Шатков, Т. А., 1977, О форме нахождения цезия в кислых вулканических стеклах. *Геохимия*, № 7.

Шатков, Г. А., Гущин, Е. Н., 1969, О высоких содержениях цезия в кислых вульканических стеклах. *Геохимия*, № 12. Рубидий и цезий. Изд-во АН СССР.

Савалье, В. В., Покровская, В. Л., 1968, Редкие элементы в метаморфических породах средней Азии. *Геохимия*, 1968, № 3.

铌，钽

中国地质科学研究院地质矿产所稀有组，1975，中国稀有金属矿床类型，地质出版社。

王玉荣等，1972，铌钽氟络合物在气热溶液中地球化学特征的实验研究，地球化学，第3期。

王玉荣等，1979，花岗岩浆结晶过程晚期铌钽富集成矿的地球化学机理探讨，地球化学，第4期。

吉夫，E. Ф.，瓦依森别尔格，A. И.，1962，铌和钽，工业矿物原料丛书中译本，中国工业出版社。

孔庆先，含褐钇铌矿花岗岩中钾长石化与成矿作用的关系，地质论评，第22卷，第4期。

阿彼尔律，Ф. P.，费尔德曼，Л. T.，1959，含铌铁矿花岗岩，稀有金属矿床地质，第2辑，中译本，地质出版社。

矿鋆棄编译，1974，稀有元素矿床地质译文集，地质出版社。

金兹堡主编，A. E.，1959，稀有金属碳酸盐，稀有金属矿床地质，第2辑，地质出版社。

郭承基，1959，铌和钽的地球化学，地质科学，第1期。

稀有元素矿床组，1972，含细晶石、铌钽铁矿的锂云母-钠长石化花岗岩，地球化学，第2期。

盖杜科娃，B. C.，1965，稀有元素碳酸岩的地质构造与矿物地球化学特点，稀有元素矿床地质，第17辑，中译本，中国工业出版社。

Александров, И. В., Трусикова, Т. А. и др., 1971, О влиянии натрия и калия на миграцию и осаждение ниобия, *Геохимия*, № 3.
Александров, И. В., Ларичева, О. О., 1976, Содержание рубидия к отношения K/Rb и Na/Rb какпоказатали танталоности гранитов, *геохимия*, № 2.
Беус, А. А., Ситнин, А. А., 1961, К геохимии тантала и ниобия в гидротермально-превматолитическом процессе, *Геохимия*, № 3.
Беус, А. А., Залашкова, Н. Е., 1965, О Танталитовой минерализации в метасоматических измененных гранитах (Апогранитах), *Гео. руд. местор.* № 6.
Беус, А. А.Ситнин, А. А., 1968, Геохимические особенности распределения тантала в гранитоидах, *Геохимия*, № 5.
Борисенко, Л. Ф., Лизунов, Н. В., 1958, К вопросу о распределенении скандия и ниобия в вольефрамитах, *Геохимия*, № 6.
Бугаец, А. Н., Нарсеев, В. А., 1964, К вопросу о распределении ниобия в некоторых гранитных массивах казахстана, *Геохимия* ,№ 1.
Герасимовский, В. И., Карпушина, В. А., 1965, О соотношении ниобия и тантала в магматических породах, *Геохимия*, № 6.
Герасимовский, В. И., Карпушина, В. А., 1973, Ниобий и тантал в эффузивных породах рифтовых зоны осточной Африки, *геохимия*, № 8.
Грабежев, А. И., Покровский, П. В. и др., 1976, Геохимия ниобия и тантала в гранита и метасоматитах восточно-уральского поднятия, *геохимия*, №10.
Зуев, Б. Н., Зубков, Л. Б. и др., 1966, Новые данные о формах нахождения тантала и ниобия в вольфрамите, *докл. АН СССР. Сер. Геол.* т. **166**, № 1,2,3.
Кузьменко, М. В., 1961, О роль слюд в процессе концентрации тантала. *докл. АН СССР*, т. **140**, № 6.
Павленво, А. С. и др., 1960, Сравнительная геохимическая характерастка гранитоидов с акцессорными тантало-ниобитами, *Геохимия*, № 2.
Подольский, А. М., Серых, В. И. и др., 1972, Распрастранение ниобия, тантала и титана в интрузивах ляскитов и гранитов центрального казахстана, *Геохимия*, № 6.
Рысе, И. Г., 1963, Фторидный перенос тантала в надкритических (паровых) растворах. ТР. ИМГРЭ. вып. 18.
Северов, Э. А. и др., 1975, Новый тип танталоносных апогранитов, *Гео, руд. место.* № 4.
Ситнин, А. А., 1966, О содержании тантала и ниобия в слюдах гранитоидов СССР. *Геохимия*, № 9.
Четырбоцкая, И. И., 1970, Вольфрамит как индикатор и новый источник танталового сырья, М., "Недра".
Graham, A. L., Mason, B., 1972, Niobium in meteorites, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 36, 917.
Heinrich, E. W., 1966, The Geology of carbonatites, Chicago, Rard McNally & Co.
Parker, R. L., Leischer, M. F., 1968, Geochemistry of niobium and tantalum, *U. S. Geol. Surv. Profess. Paper* 612.

锆，铪

云秉凰，1959，锆和铪的地球化学，地质科学，第7期。
魏尔霍兰尼邪夫，1956，锆，工业矿物原料丛书，地质出版社。
Adams, J. S. A., Richardson, K. A., 1960, Thorium, uranium and zirconium concentrations in bauxite, *Econ. Geol.*, **Vol. 55**.
Ahrens, L. H., Cherry, R. D., Erlank, A. J., 1967, observations on the Th-U relationship in zircon from grantic rocks and from kimberlites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31**.
Butler, J. R., Smith, A. Z., 1962, Zirconium, niobium and certain other trace elements in some alkali igneous rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 26**.
Butterman, W. C., Foster, W. R., 1967, Zircon stability and the ZrO_2-SiO_2 phase diagram, *Amer. mineral.* 52.
Currie, K. L., 1968, Variations in the hafnium zirconium ratio of high grade metamorphic rocks from southeastern ontario, Canada, *Earth planet, Sci. Letters*, 4.
Dietrich, R. V., 1968, Behaviour of zirconium in certain artificial magmas under diverse P-T conditions, *Lithos*. 1, 20.
Fleischer, M. (ed)., 1963, 1964, Data of geochemistry, *U. S. Geol. Surv. Prof. Papers* 440W, 440Y.
Gamapathy, R., Papia, G. M., Grossman, L., 1976, The abundances of zirconium and hafnium in the solar system, *Earth planet, Sci. Letters*, 29.
Julien, A. Pearse and Michael J. Norry., 1979, Petrogenetic implications of Ti. Zr. Y and Y variations in

volcanic Rocks, *Contrib. mineral, petrol.* 69, 35—47.

Fleischer, M., 1955, Hafnium content and hafniumzirconium ratio in minerals and rocks, *Bull. Geol. Surv. America*, No. 1.

Poldervaart, A., 1956, Zircon in rocks, Igneous rocks, *Amer. J. Sci.* 254, No. 9.

Бородин, Л. С., 1957, О типах карбонатитовых месторождений и их связи с массивами ультраосновных-щелочных пород, *Изв. АН СССР. Сер. Геол.* №5.

Вайнштейн, Э. Е., Тугаринов, А. И., 1958, О соотношении гафния и циркония в метаморфических и метасоматических породах, *Геохимия*, № 3.

Герасимовский, В. И., Тузова, А. М., Шевалеевский, И. Д., 1958, О циркониево-Гафниевом соотношений в породах ловозерского массива, *Геохимия*, № 8.

Герасимовский, В. И., Тузово, А. М., Шевлеевский, И. Д., 1962, О цирконнево-гафниевом отношении в минералах и породах ловозерского массива, *Геохимия*, № 6.

Герасимовский, В. И., Несмеянова, Л. И. и др., 1972, О закономерностях распределения циркония и гафния в эффузивных породах рифтовых зон Восточной Африка, *Геохимия*, № 12.

Гопов, А. Б., Вайнштейн, Э. Е., Тузова, А. М., 1961, К геохимии гафния, циркония и некоторых других элементов-гидролизатов в глинах, *Геохимия*, № 4.

Краснобаев, А. А. и др., 1976, Редкие земели в цирконах урaля, *Геохимия*, № 3.

Ляхович, В. В., Шевалеевский, И. Д., 1962, О соотношении циркония и гафния в акцессорном цирконе гранитоидов, *Геохимия*, № 6.

Павленко, А. С., Вайнмтейн, Э. Е., Шевалевский, И. Д., 1957, О соотношении гафния и циркония в цирконах изверженных и метасоматических пород, Сообщения 2, *Геохимия*, № 5.

Тихоненков, И. П., 1959, Генетические типы и классификация месторождений циркония и гафния, Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 2.

Тугаринов, А. И., Войнштейн, Э.Е., Шевалевский, И. Д., 1956, О соотношении гафиля и циркония в цирконах изверженных и метасоматических пород, Сообщение 1, *Геохимия*, № 4.

Тугаринов, А. И., Вайнштейн, Э. Е., 1959, Законочерности распределения редких земель, циркония и гафния в изверженных горных. породах. В. КН. геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса, М., Изд-во АН СССР.

Шевалеевский, И. Д., Павленко, А. С., Вайнштейн, Э. С., 1960, Зависимость поведения циркония и гафния от петрохимических особенностей магматических и щелочнометасоматических пород. *Геохимия*, № 3.

钪

Bate, C. L. et al., 1960, Scandium, chromium and europium in stone meteorites by simultaneous activation analysis, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 18**, No. 1—2.

Engel, A. E. J. et al., 1958, progressive metamorphism and granitization, north-west Adirondack Mts., New York, *Bull. Geol. Soc. Amer.* 69.

Fryklund, V. C. et al., 1963, The abundance of Scandium in Volcanic rocks, a preliminary estimate, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 27**.

Knop, O. and Hartley, J. M., 1968, Refinement of the crystal structure of Sc_2O_3, *Can. J. Chem.*, 46. 1446—1450.

Norman, J. C. and Haskin, L. A., 1968, The geochemistry of Sc: A comparison to the rare earth and Fe, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 32**, No. 1.

Schmitt, R. A. et al., 1964, Rare earth Y and Sc abundances in meteoritic and terrestrial matter, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**, No. 1.

Sanderson, L., 1961, Scandium, *Canad. Mining J.* 82, No. 7.

Sargent, J. D., 1956, Scandium, *Bull. Bur. Mines* (U. S. A.), No. 556.

Борисенко, Л. Ф. и др., 1974, К геохимии скандия в железных рудах эндогенных и экзогенных месний, *Геохимия*, № 5.

Дагеланский, В. В., Крылова, М. Д., 1973, Скандии в биотите как геотермометр, *Геохимия*, № 1.

Иванов, В. В. и др., 1959, Скандий в минералах кварцевых жил и грейзенов одной из интрузий хреб а полоусного, *Докл. АН СССР*, т. 125, вып. 3.

Семенов, Е. И. и др., 1966, О содержании скандия в кварц-флюоритовых пегматитах казахстана, № 2.

Щербина, В. В., 1959, Факторы, определяющие геохимическое распределение скандия, *Геохимия*, №8.

钇和稀土元素

戈别尔柯，A. Б., 1956, 稀土元素，地质论评，第 19 卷，第 6 期。

中国科学院贵阳地球化学研究所，1977，月质学研究进展，科学出版社。

米涅耶夫，Д. А.，1964，稀土元素的地球化学分异作用，稀有元素矿产地质译丛，第3期。
金兹堡，А. И.，稀土元素及其矿产，稀有元素矿床地质，第3辑，中译本，1965，中国工业出版社。
Carlos, A. R. de Albuquerque., 1977, Geochemistry of the tonalitic and granitic rocks of the nova scotia southern plutons, "*Geochim. et Cosmochim. Acta*", **Vol. 41**, No. 1.
Drake, M. J., 1975, The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity, "*Geochim. et Cosmochim. Acta*", **Vol. 30**, No. 1.
Emmermann, R. et al., 1975, Petrologic significance of rare earths distribution in granites. "*Contr. mineral. petrol.*", **Vol. 50**, p.267—283.
Fryer, B. J., 1972, Rare earth evidence in ironformation for changing precambrian oxidation states, "*Geochim. et Cosmochim. Acta*", **Vol. 41**, No. 3.
Herrmann, A. G. et al., 1974, Geochemistry of the rare earth elements in spilites from the oceanic and continental crust, "*Contr. Mineral petrol*", **Vol. 44, No. 1.**
Masuda, A., Matsui, Y., 1966, The difference in lanthanide abundance pattern between the crust and chondritic and its possible meaning to the genesis of crust and mantle, "*Geochim. et Cosmochim. Acta*", **Vol. 30**, No. 2.
Nance, W. B., Taylor, S. R., 1976, Rare earth element patterns and crustal evolution-I. Australian post-Archean Sedimentary rock, "*Geochim. et Cosmochim. Acta*", **Vol. 40**, No. 2.
Nance, W. B., Taylor, S. R., 1977, Rare earth element patterns and crustal evolution-II. Archean and sedimentary rock from kalgoorlie, Australia, "*Geochim. et Cosmochim, Acta*", **Vol. 41**, No. 2.
Puchelt, H., Emmermann, R., 1976, Bearing of rare earth patterns of apatites from igneous and metamorphic rocks, "*Earth and planetary science letters*", **Vol. 33**, No. 2.
Richar, P. et al., 1976, $^{143}Nd/^{144}Nd$, A natural thacer: An application to oceanic basalts, "*Earth and planetary Science letters*", **Vol. 31**, No. 2.
Wakita H. et al. 1975. Some thoughts on the origin of lunar ANT-KREEP and maine basalts. "*Geochemical J.*", **Vol. 9**, No. 1.
Балашов, Ю. А. и др., 1972, Геохимические критерии и природы докембрийских амфиболитов, "*Геохимия*", № 11.
Балашов,Ю. А., Горяинов, П. М., 1966, Редкоземельные элементы в докембрийской железорудной формации приманддровского райна, "*Геохимия*", № 3.
Балашов, Ю. А., 1976, Геохимия редкоземельных элементов, М., "Наука".
Власов, К. А. и др., 1964, Геохимия минералогия и генетические тиры месторождений редких члементов т.1, Геохимия редких элементов. М., "Наука".
Лявович, В. В., Менакер, Г. И., 1971, О средних содержаниях и составе редкоземельных элементов в акцессорных минералах гранитоидов, "*Геохимия*", № 2.
Овчинников, Л. Н., Бородин, Л. С., Ляхович, В. В., 1970, Геохимия магматических пород, "*Геохимия*", № 4.
Ронов, А. Б. и др., 1972, Закономерности распределение редкоземельных элементов в осадочной облочке и в земной коре, "*Геохимия*", № 12.
Хомяков, А. П., 1970, Редкоземельные минералы как возможные геотерметры, "*Докл, АН СССР*", т 191, № 2.

铀，钍

北京铀矿地质研究所赛马矿床研究组，1977，我国东北赛马碱性岩体中的铀矿床，中国科学，第5期。
多马列夫，В. С.，1960，资本主义国家铀矿床地质，地质出版社。
阿列克赛耶夫主编，В. В.，1960，铀矿普查勘探的放射性测量法，地质出版社。
和平利用原子能国际会议报告集，1959，原子能原料地质。地质出版社。
罗杰斯，J. J. W.，亚当斯，J. A. S.，1976，钍铀地球化学手册，中译本，原子能出版社。
图加林诺夫主编，А. И.，1972，火山洼地铀矿床，中译本，原子能出版社。
哥特良尔，В. Н.，1961，铀矿地质，地质出版社。
哥特良尔，В. Н.，克里斯塔利内依，Б. В.，1958，资本主义国家钍矿床，中译本，地质出版社。
梁基，1959，铀矿床普查与勘探，上册(地质部分)，科学技术出版社。
湖南230研究所等，1976，我国发现一种新铀矿物——芙蓉铀矿，地质学报，第2期。
湖南230研究所等，1978，我国新发现的一种铀矿物——湘江铀矿，地质科学，第2期。
Adams, J. A. S. and Weaver, C. E., 1958, Thorium-touranium ratios as indicators of sedimentary processes-an example of geochemical facies, *Bull Amer. Assoc. Petrol. Geologists* 42, 387.
Adams, J. A. S., Osmond, J. K. and Rogers, J. J. W., 1959, The geochemistry of uranium and thorium,

Phys. Chem. Earth 3.

Adams, J. A. S. and Richardson., 1960, Thorium, uranium and zirconium concentration in bauxite, *Econ. Geol.* Vol. 55.

Ahrens, L. H., 1965, Some observations on the uranium and thorium distributions in accessory zircon from granitic rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 29**.

Danid Gollfried, Roosevelt Moore, etc., 1962, Thorium and uranium in some volcanic rocks from the circum-pacific province, *U. S. Geol. Surv. Profess papers* 450-E 85—89.

McKelvey, V. E., Enerhart, D. L. and Garrels R. M., 1955, Origin of uranium deposits, *Econ. Geol.*, *50th Anniversary* **Vol. 464**.

McKelvey, V. F., 1956, uranium in phosphate rock, *U. S. Geol. Surv. profess. papers* 300, 447.

Roger, J. J. W. and Ragland, P. C., 1961, Variation of thorium and Uranium in selected granitic rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 25**.

Rogers, J. J. W. and Richardson, K. A., 1964, Thorium and uranium contents of some sandstones, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**.

Swanson, V. E., 1961, Geology and geochemistry of uranium in marine black shales, a review *U. S. Geol. Surv. Profess. Paper* 256-C, 67.

IAEA, 1974, Formation of uranium ore deposits vienna IAEA.

Батурин, Г. Н., 1973, Уран в современном морском осадочном дикле, *Геохимия*, № 9.

Березине, Л. А., Галева, Р. В., Железново, Е. И., 1976, Содержание и характер распределения урана в минералах пород ультрачетаморфического комплекса и ураноносных натровых метасоматитов, *Геохимия*, № 11.

Бетехим, А. Г., 1959, Об экзогенних процессах образования урановых Месторождений, *Гео. руд. место* № 6.

Герасимовский, В. И., 1957., О формах нахождения урана в горных породах. *Атомная энергия* Ш, № 12, 525.

Евсеева, А. С., Перельман, А. И., 1974, Геохимия урана в зоне гипергенеза Госатомиздат.

Зверев, В. Л., Спиридонов, А. И., Швец, В. М., 1976, О балансе урана в океане, *геохимия*, № 5.

Казанский, В. И., Лавсров, Н. П., Туганринов, А. И., 1975, Источники рудного вещества эндогенных урановых месторождений, *гео, руд. место*, № 4.

Казанский, В. И. и др., 1978, Эволюция ураново рудообразовання. М., Атомиздат.

Конаров, А. Н. и др., 1966, О форме нахождения урана в слюдах, *Геохимия*, № 11.

Леонова, Л. Л., Ренне, О. С., 1964, О распределении урана, тория и калия в однородных гранитах, *геохимия*, № 8.

Леонова, Л. Л., 1962, Распределение тория в минералах гранитоидов сусамырского батолита (п. тянь-шань), *Геохимия*, № 6.

Научний редактор Невский, В. А., 1961, Торий Требования промышленности к качеству минерального сырья справечник для геологов. вып. 72. Госгеолоиздат.

Наумов, Г. В., 1959, К вопросу о карбонатной форме переноса урана в гидротермальных растворах, *Геохимия*, № 1.

Наумов, Г. В., 1961, Некоторые физико-химические особенности поведения урана в гидротермальных растворох, *Геохимия*, № 2.

Невский, В. А., 1972, (ред.). Геология постмагматических ториевредкометальных месторождений. М., Атомиздат.

Осипов, Д. К., Журавлев, Р. С., 1965, Уран и торий в магматических породах Кузбасса, *геохимия*, № 5.

Поляков, А. И., Волынец, М. П., 1961, О распределении тория в серии ультраосновных щелочных пород кольского полуострова, *Геохимия*, № 5.

Поляков, А. И., Кот, Г. А., 1965, Распределении тория по минералам в нефельновых сиенитах ловозерского массива, *Геохимия*, № 1.

Рафальский, Р. П., 1963, Физико-Химическое исследование условий образования урановых руд. М., Госатомиздат.

Смыслов, А. А., 1974, Уран и Торий в земной коре. Л., "Недра".

Щербина, В. В., 1957, Поведение урана и тория в условиях сульфатно-карбонатной и фосфатной среды зона гипергенеза, *Геохимия*, № 6.

镭

托卡列夫，А. Н.，谢尔巴科夫，А. В.，1960，放射性水文地质学，地质出版社。

阿列克赛耶夫主编，B. B.，1960，铀矿普查勘探的放射性测量法，地质出版社。

Holland, H. D., Kulp, 1954, L., The transport and deposition of uranium,ionium and radium in rivers, ocean and ocean sediments, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 5**.

Rogers, J. J. W., Urey, W. D., 1952, Radioactivity of ocean sediments VIII, Radium and Uranium contents of ocean and river water, *Amer. J. Sci.* 250, 241.

В. И., Баранов, Н. А., Титаева, 1961, Содержание урана, тория, радия и иония в четвертичных отложениях долини Р. Лены, *Геохимия*, № 2.

С. М. и др., Гращенко, 1960, Концентрация радия в водах черного моря, *Докл. АН СССР*, 132. № 5 915.

钨

中国科学院贵阳地球化学研究所，1979，钨的地球化学，华南花岗岩类的地球化学，科学出版社。

刘英俊等，1982，华南含钨建造的地球化学研究，中国科学，第10期。

卢焕章等，1977，南岭地区各种类型钨矿床的气液包裹体特征和形成温度的研究，地球化学，第3期。

Decate, J. G., 1966, Tungsten occurrences in India and their genesis, Nagpur.

Jeffery, P. G., 1959, The geochemistry of tungsten with special reference to the rocks of the uganda protectoiate, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 16**, No. 4.

Kurada, R., 1956, Geochemical investigations on the granitic rocks, Nippon kagaku Zasshi 77.

Li, K. C. and Wang, C. Y., 1955, Tungsten, New York.

Sandell, E. B., 1946, Abundance of tungsten in igneous rocks, Amer. J. of Sci. 244, No. 9.

Иванова, Г. Ф., Ходановский, И. Л., 1968, Фомы миграции вольфрама в гидротермальных растворах. *Геохимия*, № 8.

Иванова, Т. Ф., 1960, Геохимические условия образование вольфрамитовых месторождений (в восточном забайкалье). Диссертация, Ин-т геохим. и. аналит. хим. АН СССР. М.

Конимов, О. В. и Свириденко, А. Ф. и др., 1971, Особенносты развитие геологической структуры и отдалйность прицессов формиров ания тырныаузского. Молибдено-вольфрамового месторождения менералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Изд-во ЛГУ.

Коваль, П. В. и др., 1976, Вольфрам в мезозойских гранитоидах МНР. "Ежегодник 1974, Ин-т Геохимии, Сиб. отд. АН СССР" Новосибирск, "Наука".

Левашов, Г. В. и др., 1975, Молибден и Вольфрам в осадках некоторых районов тихого Океана, *Геохимия*, 1975, № 2.

Ляхович, В. В. и др., 1972, Распределение вольфама и молибдена в вертикальном разрезе эльджуртинского гранитного массива (Северный кавказ). *Изв. АН СССР, Сер. Геол*, № 11.

Наумов, В. Б., Иванова, Т. Ф., 1967, Тетпературы образования вольфрамовых месторождений грейзенового типа в месторождений грейзенового типа в восточном. В сб. минералогия и геохимии вольфрамавых месторождений. Изд-во Ленингр. Ун-т.

Ресник, Л. Б. и Коваленко, П. К., 1964, Поляроргафическое определение ри начала растворения и вычисление произведения активностей вольфрамовой и ванадиевой кислот. укр. хим. ж. т. 30, вып. 5.

Сущевская, Т. М. и Иванова, Т. Ф., 1967, О составе минералообразующих растворов некоторы вольфрамитовых месторождений восточного забайкльря, *Геохимия*, № 9.

Щерба Г. Н. и др., 1976, О содержании элементов примесей в некоторых вольфрамитах. "Инф. сб. науч.-исслед. работ 1975 ин-т геол. Наук АН КазССР". "Наука".

Щербина, В. В., 1971, Геохимия молибдена и Вольфрама. Изд-во Наука.

锡

王玉荣等，1965，锡石的合成及锡在热液中搬运形式的模拟实验初步研究，地质科学，第2期。

Hemp, W. R. and Rigby, D., 1974 Some, geochemiccal aspects of tin mineralization in the tatman geosyncline "*Mineralium Deposita*", **Vol. 9**, No. 1.

Juniper, D. N. and Kleeman, J. D., 1979, Geochemical characterization of some tin-mineralizing granites of New South Wales. "*Journal of geochemical exploration* **Vol. 11**, No. 3.

Schneider, H. J., Dulski. P., 1978, Correlation of trace element distribution in cassiterites and geotectonic

position of their deposits in Bolivia *"Mineralium Deposita"*, **Vol. 13, No. 1.**

Smith, F. G., 1947, Transport and deposition of the non-sulphide vein materials II. Cassiterite, *Econ. Geol.* **Vol. 42,** No. 3.

Oyarzunm J and Fratas I. 1975 Physics of the Earth and planetary Interiors, Vol. 9, No. 3. 259.

Барсуков, В. Л., 1974, Основные черты Геохимии Олова, Изд-во "наука".

Барсуков, В. Л., Дмитриев, Л. В., 1972, О верхней мантии земли как возможном источнике рудного вещества, *Геохимия*, № 12.

Барсуков, В. Л., Сущевская, Т. М., 1973, Об эволюции состава гидротермальных растворов в процессе образавания оловрудных месторождений, *Геохимия*, № 4.

Барсуков, В. Л., 1953, О формах переноса олава в гидротермальных растворах. *"Докл. АН СССР."* Нов. сер. 93 № 6.

Барсуков, В. Л., 1957, К геохимия олава, *Геохимия*, № 1.

Барсуков, В. Л., Курильчикова, Г. А., 1962, О формах переноса олова в гидротермальных растворах, *геохимия*, № 8.

Крылов, И. И., 1973, Олованосность гранитоидов западного Узбекстана, *Геохимия*, № 8.

Кузьмина, И. П., Литвим, Б. Н., 1963, Кристаллизация касситерита в гидротермальных условиях *Кристаллография*, т. 8. вып. 3.

Малков, И. И., Левашев, Г. Б., 1973, Формы нахождения меди и олова в современных и древних осадочных образованиях, *Гоехимия*, № 9.

Некрасов, И. Я., 1963, О причине возникновения пульсационной зональности на оловорудных месторождений северовосточной якутии. "Комференция проблемы постмагматического рудообразования", т 1.

Радкевач, Е А, 1959, О сульфостаннатах в касситерто-сульфидном синанчинскам месторождении южного приморья, тр. ИГЕМ, АН СССР вып 18.

Щербина, В. В., 1947, Геохимия олова, Тр. Ин-т. геол наука. АН СССР вып. 82, сер рудн М ний, № 8.

钼

范德廉等，1973，某地下寒统含镍、钼多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特征，地球化学，第3期。

Bertine, K. K., Turekian, K. K., 1973, Molybdenum in marine deposits, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 37,** No. 6.

Haffty, J., Noble, D. C., 1972, Release and migration of Molybdenum during the primary crystallization of peralkaline silicic volcanic rocks, *Econ. Geol.* **Vol. 67,** No. 6.

Берзина, А П, Сотников, В. И. и др., 1974, Особенности химического состава апатитав гидростермально-измененных пород медно-молибденовых месторждений, *Геохимия*, № 6.

Валков, И. И., Соколова, Е. Г и др., 1973, Молибден в воде Атлантического океона и Средиземного моря, *геохимия*, № 3.

Коновав, О В, Трамениицкий, Е. И., 1972, Зональмость молибдено-вольфрамового оруденения тырныауза(Северный Кавказ) *гео. руд. мест.*, № 4.

Канищев, А. Д., Менакер, Т. И., 1974, Средние содержания 15 рудообразующих химических элементов в земной коре забайкалья, *Геохимия*, № 2.

Ляховиц, В. В., Сандомирский, А. Я., 1974, К геохимии молибденитов Тырныауза, *Геохимия*, № 6.

Левашев, Г. Б, Товаров, Н. И. и др., 1973, Молибден в магматических породах Приморья, *Геохимия*. № 3.

Пилипчук, М. Ф., 1972, Некоторые вопросы геохимии молибдена в Средиземном море, *литол и полезн ископ*, № 2.

Поналов, В. Т., Орлов, В. Т., 1974, Поведение молибена в зоне окисления, *геохимия*, № 4.

Рехарский, В. И., Пошков, Ю. Н., 1973, К вопросу о температуре образования эндогенного молибденового оруденения, *гео. руд. мест* 15, 4, 19—26.

Самаркин, Г. И. и др., 1978, Молибден в гранитоидах главного гранитного пояса Ю. урала, *Геохимия*, № 1.

Скворцова, К. В., Жильцова, И. Г., 1973, Геохимические особенности образования молибдатов и ураномолибдатов в зоне гипергенеза, *геохимия*, № 4.

Тугаринов, А. И., Хобаковский, И. Л., Жидикова, А. П., 1973, Физико-химические условия образования молибденита в гидротермальных урано-молибденовых местрождениях ,*геохимия*, № 7.

Хеликман, А. Н., 1970, Молибден, Металлургия М.

铋

Brooks, R. R., Ahrens, L. A., 1961, Some observation on the distribution of thallium, cadmium and bismuth in silicate rocks and the significance of covalency on their degree of association with other elements, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 23**.

Ehmann, W. D., 1959, Bismuth, thallium and mercury in stone meteorites by activation analysis, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 17**.

Greenland, L. P., 1973, Aspects of the magmatic geochemistry of bismuth, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 37**.

Marowsky, G., Wedepohl, K. H., 1971, General trends in the behavior of Cd, Hg, Tl and Bi in some major, rock forming processes, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 35**.

Santoliquido, P. M., 1972, Bismuth in stony meteorites and standard rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 36**.

Дунин-Барковская, Э. А., 1976, Геохимия висмута в интрузивных породах Кураминских Гор Средней Азии, Геохимия, № 3.

Нестеренко, Г. В., и др., 1978, Висмут в платобазальтах, *Геохимия*, № 1.

Пачаджанов, Д. Н., 1975, К геохимии висмута в осадочном процессе, *Геохимия*, № 10.

铜

云南省冶金局地质勘探公司，1977，砂岩铜矿地质——滇中砂岩铜矿床的实践与认识，北京冶金工业出版社。

云乌德，A. E.，岩浆结晶过程中控制微迹元素分布的原理，地球化学专辑，第3辑，地质出版社。

北京大学地质系，1978，斑岩铜矿及其找矿，冶金工业出版社。

国家地质总局书刊编辑处编辑，1978，宁芜火山岩铁铜矿床会议选集，地质出版社。

Caia, 1976, Paleogeographical and sedimentological controls of copper, lead and zinc mineralizations in the lower cretaceous Sandstones of Africa, "*Econ. Geol.*, **Vol. 71**, No. 2.

Czehura, S.J., 1977, A lichen Indicator of copper Mineralization, lights Creek District, plumas, California *Econ. Geol.*, **Vol. 72**, No. 5.

Feiss, P.G., 1978, Magmatic sources of copper in porphyry copper Deposits, "*Econ. Geol.*, **Vol. 73**, No. 3.

Лурье, А. М., 1978, Условия миграции меди в красноцветных формациях, "*Геохимия*", № 6.

Лурье, А. М., 1978, Принципиальная схема образования экзогенных месторождения меди. "*Докл. АН СССР*", т. **241**, № 6.

Маракушев, А. А., 1976, Геохимический анализ процессов экзогенного и эндогенного сульфидного оруденения. "*Гео. руд. мест*. № 6.

铅

多伊，B. K.，1970，铅同位素地质学，中译本，1975，科学出版社。

地质部宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室编著，1978，铅同位素地质研究的基本问题，地质出版社。

地质科学院地质矿产研究所、北京大学地质地理系译，1974，探查密西西比河流域铅锌矿铅同位素标志，稳定同位素地质译文集，地质出版社。

地质科学院地质矿产研究所，北京大学地质地理系译，1974，不列颠哥伦比亚省布利贝尔铅锌矿的液体包裹体和氢、氧、碳同位素研究，稳定同位素地质译文集，地质出版社。

Antweiler, J.C., Doe, B. R. and Delevaux, M. H., 1972, Lead isotope and other evidence on the bedrock source of placer gold at Hahns peak. Colorade, *Econ. Geol*. **Vol. 67**.

caia, J., 1976, Paleogeographical and sedimentological controls of copper, lead and zinc mineralizations in the lower cretaceous sandstones of Africa. **Vol. 71**, No. 2.

Say-lee Kuo and Folinsbee, R. E., 1974, Lead isotope geology of mineral deposits spatially vataled to the Tintina Ternch. Yukon territory, *Econ. Geol*. **Vol. 69**.

Zareman, R.E., 1974, Lead isotopic provinces in the Cordi-llera of the western United and their geologic significance, *Econ. Geol*. **Vol. 69**.

Баранова, Н.Н., 1971, физико-химические условия переноса свинца в гадротемальном процессе. В. сб.

геохимия гидротермально рудообразовании. М., "Наука".

Жукова, А.С., 1978, О генезисе и некоторых геохимических особенностях низкотеменпературных свинцовоцинковах миторождений в карбонатных породах ("Миссипский тип"). *сов. геол.*, № 9.

Иванов, В.В., 1973, Средние содержание элементов примесей в минералах. "недра". стр. 23—24.

Константинов, М.М., 1963, Происхождение стратифицированых месторождений свинца и цинка. М., Изд-во АН СССР.

Маракушев, А. А., 1976, Геохимический анализ процессов экзогенного эндогенного сульфидного оруденения. *Гео. руд. мест.*, № 6.

Маргова, Н.Н., 1975, Изоморфизм в минералах."наука."

Ненашева, С.Н., 1975, Экспериментальное исследование примесей серебра, сурьмы и висмута в галените. "Наука".

Рафильский, Р. П., 1973, Перенос и отложение некоторых тяжелых металлов гидротермальными растворами. "Геология рудных миторожении", т. 15, № 1.

Юшко, С.А. и др., 1975, Диагностические свойства рудных минералов. "недра".

锌

云乌德, A. E., 1958, 岩浆结晶过程中控制微迹元素分布的原理,地球化学专辑,第3辑,地质出版社。

牟田邦颜, 1959, 锌的地球化学,地球化学专辑,第6辑,地质出版社。

地质科学院地质矿产研究所、北京大学地质地理系译, 1974, 不列颠哥伦比亚省布利贝尔铅锌矿的液体包裹体和氢、氧、碳同位素研究,稳定同位素译文集,地质出版社。

杨敏之, 1958, 闪锌矿的颜色及其对找寻分散元素的意义,地质月刊,第4期。

Barton, P.B. Jr and Toulmin P. III., 1966, Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system, *Econ. Geol* **Vol. 61**, No. 5.

Barnes, H. L., 1966, Symposium on origin of stratiform deposites of lead, zinc. Barite fluorite. E. G. mono 3, p 306—332.

Browne, P. R. I and Lovering, J. F., 1973, Composition of sphalerites from the broadlands geothermal field and their significance to sphalerite geothermonetry and geobrometry. *Econ. Geol.* **Vol. 68**, No. 3.

Czamanske, G.K. and Rye, R. O., 1974, Experimenteny Determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in the temperature range 600 to 275° C, *Econ. Geol.*, **Vol. 69**, No. 1.

Helgeson, H. C., 1968, Thermodynamics of hydeothermal system at elevated temperatures and pressures, *Amer. J. Sci.*, **Vol. 266**, No. 3.

Rye, R. O., 1974, A comparison of sphalersite galena sulfur isotope temperature with filling temperatures of fluid inclusions, *Econ Geol* **Vol. 69**, No. 1.

Scott, S. D and Kissin, S. A., 1973, Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300°C, Econ. Geol **Vol. 68**, No. 4.

Scott, S. D., 1973, The experiment caribrate of sphalerite geobaromery, *Econ. Geol.* **Vol. 68**, No. 4.

Scott, S. D. and Barnes, H. L., 1971, Sphalerite geothermometry and geobarometry, *Econ. Geol.* **Vol. 66**, No. 4.

Жукова, А. С., 1978, О генезисе и некоторых геохимических особенностях низкотемпературных свинцово цинковах месторождений в карбонатных породах ("Миссисипский тип"). *сов. геол.*, № 9.

Константинов, М. М., 1963, Происхождение стратифицированных месторождений свинца и цинка. Изд-во АН СССР. М.

Рафальский, Р.П., 1973, Перенос и отложение некоторых тяжелых металлов гидротермальными растворами. *Гео. руд. мест.*, т. 15, № 1.

金

山东省地质局第六地质队, 1977, 怎样找金矿,地质出版社。

刘英俊等, 1982, 华南花岗岩类中金的丰度,地球化学,第3期。

Erwin, J. Mantei and Arthur, Brouenlow, H., 1967, variation in gold content of minerals of the Marysville quartz diorite stock Montana, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31**

Danny, H. Rye and Robert, O Rye., 1974, Hofstake gold Hine, South Dakota I Stable isotope studies, *Econ. Geol.* **Vol. 69**, No. 3.

Degrazia, R. R. and Larry Haskin., 1964, On the gold content of rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**.

Krauskopf, K B., 1951, the solubility of gold, *Econ. Geol.* **Vol. 46**, No. 8.

Marakushev, A. A., 1977, Geochemistical properties of gold and conditions of its endogenic concentration, *Min-*

eralium deposita, **Vol. 12**, No. 2.
Moiseeko V. G., and Fatyanov (U. S. S. R.), I. I., 1972, Geochemistry of gold, 24, intern. Geol. Cong., Sect. 10. Geochemistry.
Helgeson. H. C., Garrals, R. M., 1968, Hydrothermal transport and deposition of gold, *Econ. Geol*. **Vol. 63**.
Harris, Robert, C., Crocket J.H., and Stainton, M., 1968, Palladium, iridium and gold in deep-sea manganese nodules, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 32**.
Robert, I., Tilling, David Gattfried, and Rowe, Jack J., 1973, Gold abundance in igneous rocks Bearing on gold mineralization, *Econ. Geol*. **Vol. 66**.
Köppd Viktor, H., and Rudolf Saager., 1974, Lead isotope evidence on the detrital origin of witwatersrand pyrites and its bearing on the provenance of the Witwatersrand gold, *Econ. Geol*. **Vol. 69**, No. 3.
Weissberg, B.C., 1970, solubility of gold in hydrothermal alkaline sulfide solutions, *Econ. Geol*. **Vol. 65**.
Аристов, В. В. и др., 1972, О проблеме первоисточников золота в золоторудных месторождениях и её значении для поисковых задач, *геол. и разведка*. 12.
Берман, Ю. С., Горслышев, А. В., 1974, Золото-серебряные соотношения на примере золотосеребряного месторождения северо-Востоко СССР, *геохимия*, № 11.
Буряк, В. А., 1975, Метаморфогенно-гидротермальный тип золотого оруденения, *гео. руд. мест*. № 2.
Воскресенская, Н. Т., Зверева, М. Ф. и др., 1970, Поведение золота в процессе дифференциази основной магмк. *геохимия*, № 12.
Давлетов, И. К., 1970, Оценка среднего содержания золота в главных породобразующих минералах интрузивных пород. *Докл. АН СССР*, т. **190**, № 6.
Коробейников, А. Ф., 1977, Особенности поведения золота при площадном и локальном метасоматозе гранитоидных интрузий Саяно-Алтайской складкотой области. *геохимия*, № 2.
Коробейников, А. Ф., 1978, Особенныстн распределения золота в гранатах различного генезива, *геохимия*, № 6.
Миллер, А. Д., Фишер, Д.И., 1974, Растворение золота в растворах FeCl, и осаждение его на пирите (лабораторная модель), *геохимия*, № 3.
Минеев, Г. Г., 1976, Участие организмов в геохимическом цикле миграции и концентрирования золота, *геохимия*, № 4.
Минц, М. В., 1973, Золото в изверженных породах-западной части ульинского наложенного прогиба (охотско-чукотский вулканический пояс). *Изв. АН СССР*. №. 11.
Моисеенко, В. Г., отв. ред., 1976, Генетические типы и закономерности размещения месторождений золота дальнего востока, "Наука" новосибирск.
Некрасов, И. Я., 1973, О соотношении золотого и аловянного оруденения (напримере северо-востока СССР), *Гео. руд. мест*. № 3.
Рожков, И.С., 1971, Среднеглубинные месторождения золота. *гео. руд. мест*. № 5.
Шер, С., 1972, Металлогения золота, "недра".
Щербаков, Ю. Г., Пережогин, Т. А., 1963, О геохимической связи золотого оруденения с интрузиями и вмещающими их породами в западной Сибири, *Геохимия*, № 9.
Щербаков, Ю. Г., Пережогин, Г. А., 1964, К геохимии золота, *Геохимия*, № 6.
Щербаков, Ю. Г., 1974, Геохимия золоторудных месторождений в кузнецком Алатау и в горном Алтае, "наука", новосибирск.
Шилин, Н. Л., Осипов, Б. В., 1979, К вопросу о распределении золота в амфиболах, *Геохимия*, № 4.
Шохина, Ли, Л. В., О. И., 1974, Поведение золота при процессах прогрессивного регионального метаморфизма пород докембрия Енисейского кряжа, *геохимия*. №3.



Boyle, R. W., 1968, The geochemistry of silver and its deposits, Geol. Surv. Canada. Bull. 160.
Carig, J. R., 1967, Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system, Mineralium Deposita 1
Desborough, G. A., Heidel etc, R.H., 1971, Primary distribution of silver and copper in native gold from six deposits in the Western United States, *Mineralium depotita*, **Vol. 6**, No. 4.
Fleischer, M., 1955, Miner elements in some sulphide mineral, *Econ. Geol*. *50th Anniv*. **Vol. 970**.
Hamaguchi, H. etc., 1959, Silver content of igneous rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta, 17.
Mantei, E., Bolter, E. etc., 1970, Distribution of gold, silver, copper, lead and zinc in the productive Marysnille stock, Montana, *Mineralium deposita*, **Vol. 5**, No. 2.
Morris, D. F. C., Killick, R. A., 1960, Silver and thallium contents of rock, *Geochim. et Cosmochim. Acta*,

Vol. 19

Saager, R., Vancouver, F. B., 1971, The Mount Nansen gold-silver deposite Yukon Territory, Canada, *Mineralium deposita*, **Vol. 6**, No. 3.

Weissberg, B G., 1969, Gold-Silver ore-grade precipitates from New zealand thermal waters, Econ. Geol. 64.

Берман, Ю. С., Горельшев, А. В., 1974, Золото-серебряние соотношения на примере золотосеребряного месторождения северо-Востска СССР. *геохимия* № 11.

Осипов, А. П., 1971, Особенности размещения золото-серебряных месторождений охотско-Чукотского вулканогенного пояса, *гео. и разведка.*

Сидоров, А. А., 1966, Золото-серебряное оруденение центральной чукотки. М., "наука".

Сидоров, А. А., Найбородин, В. И., 1968, О типах золото-серебряных месторождений в Охотс-ко-чукотском вулканогонном поясе, *Докл. АН СССР*, т. **181**, 1.

Щербина, В.В., 1956, О геохимическом значении количественного отношения Ag/Au, *Геохимия*, № 3.

Щербина, В. В., Зарьян, Р. Н., 1964, Парагенезис теллуридов серебра и золота как минералов системы Ag-Au-Te, *Геохимия* № 7.



Esson, J et al, 1965, Aspects of the geochemistry of arsenic and antimony, exemplified by the Skaergaard intrusion, *Mineral Mag*, **Vol. 35.**

Marshall, R. R et al., 1961, Crystal habit and trace element content of some galenas, *Econ. Geol.* **Vol. 56**

Onishi, H., Sandell, E B, 1955, Geochemistry of arsenic, *Geochim. et cosmochim Acta*, Vol. 7.

Skinner, B. J., 1965, The system arsenic-antimony, Econ. Geol. Vol. 60.

Skinner, B J et al., 1963, Phase relation among the copper arsenides and their applications to geologic thermometry, *Econ. Geol* **Vol. 58.**

Warren, H V et al, 1964, The role of arsenic as a pathfinder in biogeochemical prospecting, *Econ. Geol*, **Vol. 59.**

Крайнов, С.Р., и др., 1974, Мышьяксодержащие углекислые воды Кавказа, *Геохимия*, № 2.

Пилиплук, М. Ф., 1974, Новые данные о распределении мышьяка в воде Черного моря, *Геохимия*, № 2.

Шнюков, Е. Ф., 1963, Мышьяк в Киммерийских железных рудах Азово-Черноморской рудной провинции, *Геохимия*, № 1.

Щербина, В. В., 1974, Геохимическое значение системы Cu-As-S, *Геохимия*, № 5.



Esson, J. et al., 1965, Aspects of the geochemistry of arsenic and antimony, exemplified by the Skaergaard intrusion, *Mineral. Mag.* **Vol. 35**, 88.

Marshall, R. R., 1961, Crystal habit and trace element of some galenas, *Econ. Geol.* **Vol. 56.**

Sandell, E.B. et al., 1955, Notes on the geochemistry of antimony, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 8.**

Tunell, G., 1964, Chemical processes in the formation of mercury ores and ores of mercury and antimony, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28.**

Вэй, Дю-инь, Сауков, А. А., 1961, физико-химические соображения о генезисе сурьмяных местрождений, *Геохимия*, № 6.

Балицкий, В. С. и др., 1975, Устойчивость и интенсивность перекристаллизации антимонита в гидротермальных растворах, *Геохимия*, № 9.

Манучарянц, Б. О., и др., 1970, физико-химические условия формирования гидротельных месторождений сурьмы ртути, *Геохимия*, № 11.

Некрасов, И. Я., 1975, фазовые соотношения в системах Sb_2S_3-SnS Sb_2S_3-SnS_2, *Геохимия*. № 1.

Шварцев, С.Л., и др., 1974, Особенности геохимии сурьмы в подземныхводах, *Геохимия*, № 4.



McNeal, J. M., 1974, The geochemistry of mercury in sedimentry rocks and soil in Pennsylvania, *Geochim et Cosmochim. Acta*, **Vol. 38.**

Айдиньян, Н. Х., Белавская, Г. А., 1963, К вопросу о гипергенной миграции ртути, Труды ИГЕМ АН СССР, Вып. 99.

Айдиньян, Н. Х., Озерова, Н. А., 1963, К вопросу о распределении ртути в современных осадках, Тру-

ды ИГЕМ АН СССР, Вып. 99.
Айдиньян, Н.Х., Шилин, Л. Л., 1963, О распределении ртути в породах и минералах Хибинского массива, Труды ИГЕМ АН СССР, Вып. 99.
Айдиньян, Н. Х., Могаровский, В. В., 1969, К геохимии ртути в гранитоидах Гиссарского плутона, *Геохимия*, № 2.
Беломор, О.Д., Морозов, В.И., 1975, Особенности распространения ртути в Горном Крыму, *Геохимия*, № 1.
Головня, С. В., Волобуев, М. И., 1970, Распределение ртути в гранитоидах Енисейского кряжа, *Геохимия*, № 2.
Гладких, В.С., 1975, Ртуть в вулканических породах ассоциации щельных оливиновых базальтов, *Геохимия*, № 7.
Озерова, Н. А., Айдиньян, Н. Х., 1966, Распределение ртути в осадочных породах, *Литология и полезные ископаемые*, № 3.
Сауков, А. А., Айдиньян, Н. Х. 1962, К вопросу о миграции ртути в зоне гипергенеза, Труды ИГЕМ АН СССР, Вып. 70—20.
Стахеев, Ю. И., 1975, Космическая распространенность ртути, *Геохимия*, № 9.
Стахеев, Ю. И., 1975, О содержании ртути в магматических породах, *Геохимия*, № 11.
Федорчук, В. П., 1973, Развитие представлений А. А. Саукова о генезисе ртутных месторождений, В кн. Очерки геохимии отдельных элементов, Изд-во "Наука".
Ходаковский, И. Л., Попова, М. Я., 1975, О роли сульфидных комплексов в переносе ртути гидротермальными растворами, *Геохимия*, № 3.

铂族元素

王秀璋等，1976，我国W区超铁-镁杂岩体 Pd、Pt 元素地球化学研究，地球化学，第1期。
任英忱、邓禹仁，1973，RuS_2-OsS_2-IrS_2 的类质同象矿物系列和 PdS-PtS 矿物系列，地球化学，第4期。
张宝贵等，1973，西北某铬矿床中铂族元素贮存状态及铂族矿物的研究，地球化学，第2期。
杨敏之等，1974，我国某地区夕卡岩型、热液型铜矿床内贵金属元素的地球化学，地球化学，第3期。
杨敏之等，1973，铂族元素及铂矿地质，科学出版社。
杨敏之，1975，我国某地区铜矿床成矿的地质特征及铜矿内铂族元素的研究，地球化学，第3期。
Cousins, C.A., 1973, Transactions of the Geological Society of South Africa, **Vol. 76 part 1.**
Crocket, J.H. et al., 1973, Gold, palladium and iridium in marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 37**, No. 12.
Fochs, W.A., Rose, A.W., 1974, The Geochemical behavior of platinum and palladium in the weathering cycle in the stillwater complex montana, *Econ. Geol.* **Vol. 69**, No. 3.
Gijbels, R. H., 1974, Osmium, ruthenium, iridium and uranium in silicates and chromite from the eastern Bushveld complex, south Africa, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 38**, No. 2.
Keays, R.R. and Crocket, J.H., 1970, A study of precious metals in the Sudbury Nickel Irruptive ores, *Econ. Geol.* **Vol. 65**, No. 4.
Page, N.J., Riley, L. B., 1972, Vertical and lateral variation of platinum, palladium, and Rhodium in the stillwater complex Montana, *Econ. Geol.* **Vol. 67** No. 7.
Виноградов, А.П., Лаврухина, А. К., Ганиев, А. Г., 1972, Распределение платиноидов и золота между разными фазами метеоритного вещества, *геохимия*, № 12.
Варшал, Г. М., Кощеева, И. Я. и др., 1972, О возможных формах миграции рутения в поверхностных водах и почвах, *геохимия*, № 8.
Генкин, А. Д. и др., 1973, К геохимии палладиня в медно-никельвых рудах, *Геохимия*, № 9.
Калинин, С. К., Щерба, Г. Н., 1972, *Докл. АН СССР. Геол.* т. **202**, № 2.
Разит, Л. В., Хвостова, В. П., Новаков, В.А., 1965, Металлы группы платины в породообразующих и акцессорных менералах ультраосновных пород, *Геохимия*, №2.
Разин, П.В., 1974, Месторождения платиновых металлов в кн: "рудные месторождения СССР", т. 3. Изд.- Во "недра". М.
Сильванович, Ю. А., 1973, Изучение распределения благородных металлов в железных метеоритах методом нейтронно Активационного Анализа, *Геохимия*, № 10.
Юшко-Захарова, О. Е., Илупин, И. П., 1973, Распространение платины и палладия в мантийных вклю-

чениях из кимберлитов и некоторые вопросы глубинного фракционирования этих элементов. *Докл. АН СССР Сер. геол.*, т. **212**, № 5.

Юшко-Захарова, О. Е., Иванов, В. В. и др., 1970, Геохимия менералогия и методы определения элементов группы платины. "Недра". М.

Юшко-Захарова, О, Е., Воробева, М. С. и др., 1973, Элементы-примеси медноникелевого оруденения Талнахской интрузии, *Геохимия*, № 4.

Юшко-Захарова, О. Е. и др., 1967, К геохимии элементов платиновой группы, *Геохимия*, № 1.

Юшно-Захарова, О. Е., 1970, Изоморфизм платиновых металлов, *Геохимия*, № 10.

Явнель, А.А., 1970, Распределение элементов платиновой группы и рения в веществе железных. метеоритов, *Геохимия*, № 2.

锶

Ahrens, L.H., 1964, Chemical bond and geochemical distribu tion of elements, *Phys. Chem. Earth*, **Vol.** 5.

Compton, W., 1974, $^{87}Sr/^{86}Sr$ composition of seawater during the Phanerozoic, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 38**.

Hall, A., 1967, The distribution of some major and trace elements in feldspars from the Rosses and Ardara granite complexes, Donegal, Ireland, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31**.

Tamson, L. V., 1965, Factors in the distribution of the trace elements during the crystallization of magmas, *Phys. Chem. Earth*. **Vol. 6**.

Turekian, K. K. et al., 1956, The geochemistry of strontium, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 10**.

Turekian, K. K., 1964, The marine geochemistry of strontium, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 28**.

Виноградов, А. П., 1945. К геохимии стронция *Докл. АН СССР*, т. **45**, №5.

Воробъев,Е.И., и др., 1975, Стронций и барий в кальцитах карбонатых пород слюдянских флогопитовых месторождений, *Геохимия*, № 12.

Герасимовский В.И., и др., 1963, О содержании марганца, бария и стронция в щелочных породах Кольского полуострова, *Геохимия*, № 12.

Кузнецов, В. Г., и др., 1974, Стронций в Турнейский отложениях о Ренбургской области, *Геохимия* № 4.

Ляхович, В. В., 1963, О распределении Li Rb и Sr в жильных породах, связанных с гранитоидами, *Геохимия*, № 7.

Файзиев, А. Р., и др., 1975, Стронций и барий в флюоритах некоторых месторождений и рудопроявлений Дентрального Таджикистана, *Геохимия*, № 2.

钡

Berlin, R. et al., 1969, The distribution of Sr and Ba between the alkali feldspar, plagioclase and groundmass phases of porphyritic trachytes and phonilites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 33**.

Chow, T.J. et al., 1960, On the marine geochemistry of barium, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol.** 20.

Gay, P. et al., 1968, The mineralogy of the potassiumbarium feldspar series, III. Subsolidus relationships, *Mineral. Mag.* **Vol. 36**.

Moore, C. B., Brown, B., 1963, Barium in stony meteorites, *J. Geophys. Res.* **Vol. 68**.

Sen, S. K., 1960, Some aspects of the distribution of barium, strontium, iron, and titanium in plagioclase feldspars, *J. Geol.* **Vol 68**.

Taylor, S. R., 1965, The application of trace element data to problems of petrology, *Phys. Chem. Earth*, **Vol. 6**.

Turekian, K. K., et al., 1966, The barium distribution in serwater, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 30**.

Turekian, K. K., 1968, Deep-sea deposition of barium, cobalt, and silver, *Geochim. et Cosmochim., Acta*, **Vol. 32**.

Воробъев, Е. И., и др., 1975, Стронций и барий в кальцитах карбонатных ппород слюдянских флогопитовых месторождений/Юго-западое прибайкалье/, *Геохимия*, № 12.

Герасимовский, Н. В. и др., 1976, Стронций и барий в эффузивных породах Исландии, *Геохимия*, № 4.

Мархинин, Е. К., и др., 1964, О содержании бария в вулканических породах Камчатки и Курильских островов, *Геохимия*, № 9.

Щебина, В.В., 1966, Геохимические особенности безглиноземистых силикатов бария, *Геохимия*, № 3.

Юшкин, Н. П., 1962, К геохимии стронция и бария в процессе сероотложения, *Геохимия*, № 12.

镉

Butler, J. R. and Thompson, A. J., 1967, Cadmium and Zinc in some alkali acidic rocks. *Geochim et Cosmochim. Acta*, **Vol 31**, No. 2.

Grainger, P. E., 1963, Cadmium *J. Mining Anual Rev.*, **Vol. 62.**

Gong Henry, Rose Arthur W., Suhr Norman H., 1977, The geochemistry of Cadmium in some sedimentary rocks "*Geochim et Cosmochim. Acta*", **Vol. 41**, No. 12, (1687—1692).

Kevin, J.R., Rosman, et al., 1974, The abundance of Cadmium and Zinc in meteorites. *Geochim et Cosmochim. Acta*, **Vol. 38**, No. 11.

Mullin, J B. and Riley, J.P., 1954, Cadmium in Seawater, *Nature*, 174, 42.

Schmitt, R. A. et al., 1963, Cadmium abundances in meteoritic and terrestrial matter. *Geochim. et Cosmochim Acta* **Vol. 27**, No. 11.

Vincent, E. A. and Bilefield, L I., 1960, Cadmium in rocks and minerals from the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 19**, No. 1

Бурьянова, F. З., 1960, К минералогии и геохимии кадмия в осадочных породах Тувы, *Геохимия*, № 2

Иванов, В. В., 1964, Закономерности распределения Кадмия в рудных месторождениях, *Геохимия*, № 8.

Иванов, В. В., 1966, Месторождения кадмия. В КН.

"Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов", 1966, т. 3. Изд-во "Наука",

Еникеев, М. Р., 1978, Закономерности распределени-якадмия в полеметаллических месторожденияя Алтынтопканского рудхого поля. Зап. узб. отд. Минерае. об-ва АН УзССР, № 31.

镓

刘英俊、于振凡，1963，某地铝土矿中镓的地球化学特征，南京大学学报，第1期。

刘英俊，1965，我国某些铝土矿中镓的若干地球化学特征，地质论评，第1期。

刘英俊，1965，华南某些花岗岩类气成-热液蚀变中镓的地球化学，南京大学学报，第2期。

刘英俊，1964，碱质蚀变花岗岩中镓的地球化学研究及其意义，科学通报，12月号。

刘英俊，1982，中国含镓矿床的主要成因类型，矿床地质，第1卷，第1期。

Bell, C. K., 1955, Some aspects of the geochemistry of gallium, Bull. Geol. Soc. Amer **Vol. 66**, No. 12.

Burton, J. D. et al., 1959, The abundances of Ga and Ge in terrestrial materials, *Geochim. et Cosmochim Acta*, **Vol. 16**, 1/3.

Onishi, H., Sandell, E. B., 1956., Gallium in chondrites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 9**, No. 1/2.

Roy, R. et al., 1952, polymorphism of Ga_2O_3 and the system Ga_2O_3-H_2O, *J. Amer. Chem. Soc.*, **Vol. 74**, No. 3.

Roy, R et al., 1953, polymorphs of alumina and gallia, *Industr and Engng. Chem* **Vol. 45**, No. 4.

Sandell, E. B., 1949, The gallium content of igneous rocks *Amer J. Sci.*, 247, 1.

Strunz, H., Geier, B.H., Seeliger, E., 1958, Gallit-CuGaS, das erste selbstendige Galliummineral und seine. Verbreitung in den Erzen der Tsumeb und Kipuschi Mine. Neues Jb. für Miner. H. 11/12.

Vincent, E A. et al., 1974, Gallium in rocks and minerals of the Skaergaard intrusion, *Chem. Geol.*, 14 No. 1—2.

Wasson, T.J., 1967, The chemical classification of iron meteorites I. A study of iron meteorites with low concentrations of gallium and germanium, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31**, No. 2.

Борисенок, Л. А., 1971, Геохимия галлия, Изд-во Московского университета.

Борисенок, Л. А. и Сауков, А. А., 1960, Геохимический цикл галлия, В КН. "Геохимические циклы" Госгеолтехиздат.

Вершковская, О. В. и др, 1960, "Галлий," Изд-во АН СССР.

Гуткин, Е. С., 1975, О геохимии галлия в бокситах, Тр. ин-т геол. и геохимии уральск. науч. центр. АН СССР, вып. 116.

Козырева, Л. В. и др., 1974, Галлий в минералах и породах хибинского массива, В сб. Петрол. минералогия и геохимия Апатита.

Могаровский, В.В., 1962, К Вопросу распространения галлия в горных породахи минералах, *Изв. АН СССР. сер. геол.* № 8.

Ратынский, В. М., Жаров, Ю А., 1976, О содержении галлия в ископаемых углях, *геохимия*, № 11.

Слепнев, Ю.С., 1962, О содержании галлия в гранитных пегматитах Саян, *Геохимия*, № 7.

Яценко, С. П. и др., 1959, Исследование осаждения гидрата окиси галлия из щелочных растворов при карбонизации, *Ж. Неорган. Химии*, **Vol. 4**, вып. 4.

铟

Shaw, D. M., 1952, The geochemistry of indium. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 2**, No. 3.

Shaw, D.M., 1957, The geochemistry of gallium, indium, thallium. A Review. In "physics and chemistry of the Earth", Vol. 2.

Thompson, A. J. et al., 1954, Thermodinamics of In-In_2S_3 system, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, No. 2.

Wager, L.R. et al., 1958, Indium content of rocks and minerals from the Skaergaard intrusion, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 13 No. 2/3.

Бокий, Г. Б. и др., 1959, Кристаллохимия индия,Минер. сб. Львовск геол. Об-ва при ун-т, №. 13.

Генкин, А.Д. и др., 1963, Инлит и джалиндит-новые минералы индия, зап. ВМО, ч. 92, вып. 4.

Забарина Т. В. и др., 1961, Распредепение индия в касситерите, сфалерите и халькопирите Лифудзинского оловорудного месторождения, *Геохимия*, № 2.

Иванов, В. В., 1966, Месторождения индия, В КН. "Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов", т. 3. Изд-во "Наука".

Иванов, В. В., Лизунов, Н. В., 1959, Индий в некоторых оловорудных месторождениях Якутии, *Геохимия*, № 4.

Иванов, В. В., Лизунов, Н. В., 1960, О некоторых ocсобенностях распространения индии в эндогенных месторождениях, *Геохимия*, №. 1.

Иванов, Б.В., 1963, Распространение Индия в изверженных породах, *Геохимия*, № 12.

Иванов, В. В. и др., 1961, Геохимия Индия в касситерито-Сульфидных, рудах, *Геохимия*, № 1.

Кузнецов, К. Ф., 1963, Индий в сульфосолях свинца, труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 10.

Никулин, Н. Н., 1974, О факторах концентрации индии в касситоритах, Всб. "Вопр. Металлогении и зональн. мест. Тихоокеан. руд. пояса" В адивосток.

铊

Morris, D. F. C. et al., 1960, The Silver and thallium content of rocks, *Ceochim. et Cosmochim. Acta* Vol. 19, No. 2.

Shaw, D. M., 1952, The geochemistry of thallium, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 2, No. 2.

Батлер, Д. Р., 1962; таллий в Некоторых изверженных горных породах, *Геохимия*, № 6.

Воскресенская, Н. Т. и др., 1975, Таллий и германий в марганцовых и железных рудах месторождений джездинского типа, *Геохимия*, № 1.

Воскресенская, Н. Т., 1959, К геохимии таллия и рубидия в изверженных породах, *Геохимия*, № 6.

Воскресенская, Н.Т., 1961, Содержание таллия в магматических породах большого кавказа и некоторых Других районов СССР, *Геохимия*, № 7.

Воскресенская Н. Т., 1961, Таллий в некоторых гидротермах месторождениях большого кавказа, *Геохимия*, № 8.

Загрузина, И. А. и др., 1974, О содержании таллия в пород-образующих минералах гранитоидов северовостока СССР, *Геохимия*, № 10.

Иванов, В.В., 1960, "Таллий", Изд-во АН СССР.

Иванов, В. В., 1958, Некоторые поисковые признаки на таллий, "*Разведка недр*", № 11.

Иванов, В. В., 1959, К Вопросу о генетических типах эндогенных таллий содержащих месторождений-тр. ИМГРЭ АН СССР, вып. 2.

Могаровский, В.В. и др., 1978, К вопросу о среднем содержании таллия в интрузивных породах. *Докл. АН* Тадж. *ССР*, т. 21, № 1.

Могаровский, В. В., 1961, К геохимии таллия в зоне окисления сульфидного месторождения Дараико, *Геохимия*, № 9.

Таусон, Л. В. и др., 1957, Геохимия таллия в гранитоидах Сусамырского батолита, *Геохимия*, № 7.

锗

Brewer, F. et al., 1955, The occurrence of germanium in blende, Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 8.

Chou, C. L. et al., 1973, Gallium and germanium in the metal and silicate of L-and LL-Chondrites,*Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 37.

Wardani, El., 1957, On the Geochemistry of germanium, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 13. No. 1.

Hörmann, P. K., 1963, Zur Geochemie des Germaniums, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 27.

Onishi, H., 1956, Notes on geochemistry of germanium, *Bull. Chem. Soc. Japan*, Vol. 29, No. 6.

Sayed, A., El., Wardani, 1957, On the geochemistry of germanium, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 13, No. 1.

Strunz, H., Geier, B. H., Seeliger, E., 1958, Stottit ein neues germanium mineral und seine paragenese in

Tsumeb. *Neues Jb. für Miner.* H. 4.

Wager, L. R., Mitchell, B. L., 1951, The distribution of germanium, Geochim. et Cosmochim. Acta, **Vol.** No 3.

Weber, Jon N. (edited by J. N. Weber), 1973, Geochemistry of Germanium series editor Rhodes W. Fairbriodge Dawdon, Hulchināson & Ross, Inc. 466 pp.

Вахрушев, В. А., Арнаутов, Н. В., 1964, Особенности распределения германия в магнетите различного происхождения, *Геохимия*, № 2.

Загянский А. Л., 1962, О геохимии германия, докл. АН СССР, 143, 6.

Корчемагин, В. А. и др., 1978, К распределению германия в кварцах донецкого бассейна и рудных гор (ГДР), *Геохимия*, № 7.

Ломашев, И. П., Лосев, Б. И., 1962, Германий в ископаемых углях, Изд-во АН СССР.

Тепяков, В. А. и др., 1976, Германий в бокситах и "германиевый критерий" Генетического единства бокситов платформ и геосинклиналей. "Сб. науч. тр. ВНИИ минеральн. сырья", вып. 4

硒，碲

刘英俊、朱炳球，1964，纯黄铁矿矿床中硒和碲的某些分布特征，科学通报，4 月号。

Coleman, R.G., 1959, The natural occurrence of galenaclausthalite solid solution series, *Amer. Mineralog ist*, **Vol. 44**, No. 1—2.

Coleman, R. G. et al., 1957, Occurrence of selenium in sulfides from some sedimentary rocks of the Wester United States, *Econ. Geol.* **Vol. 52**, No. 5.

Du Fresne A., 1960, Selenium and tellurium in meteorites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 20**.

Greenland, L., 1967, The abundances of Se, Te, Ag, Pd, Cc and Zn in chondritic meteorites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31**, 849.

Rosenfeld, I., Beath, O. A., 1964, Selenium, New York: Academic press.

Schindewolf, U., 1960, Selenium and tellurium content of stony meteorites by neutron activation, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 19**, No. 2.

Thompson, R. M., 1949, The telluride minerals and their occurrence in Canada, *Amer. Min.* 34, No. 5—6.

Trites, A. F., 1956, Selenium occurrences in the United States, *Mines Mag.* 46, No. 8.

Бойко, Т. Ф., и др., 1976, К гипергенной истории селена. *Геохимия*, 1976. № 12.

Синдеева, Н. Д., 1957, Материалы к геохимии селена. "Тр. Ин-та ИМГРЭ АН СССР, вып. I. Изд-во АН СССР.

Синдеева, Н. Д., 1958, Селен и теллур в месторожденях различных генетеческих типов. *Изв-АН СССР сер. геол.* № 5.

Синдеева, Н. Д., 1959, Минералогия, Типы месторождений и основные черты геохимии селена и Таллура, Изд-во АН СССР.

Гусев, А. И., 1978, Селен и теллр в пиритах медных и свинцово-цинковых месторонденнй северного Кавказа, *Геохимия*, № 4.

Малахов, А. А. и др., 1974, Селен, теллур, мышьяк и таллий в пиритах и халькопиритах Маканских медноколчеданных мес-ний (южный урал); *Геохимия*, № 1.

Нечелюстов, Н. В. et. al., 1962, От изоморфизма селена и теллура в галените, *Геохимия*, № 11.

Юшко-Захарова, О. Е., 1963, Геохимия селена и теллура в медно-никелевых месторождениях, Тр. ИМГРЭ АН СССР, вып. 10.

铼

Fleischer, M., 1959, The geochemistry of rhenium with special reference to its occurrence in molybdenite, *Econ. Geol.* **Vol. 54**, No. 8.

Fleischer, M., 1960, The geochemistry of rhenium-addendum, *Econ, Geol.* **Vol. 55**, No. 3.

Morgan, J. W., Lovering, J. F., 1964, Rhenium and Osmium abundances in stony meteorites, *Science*, 144.

Morris, D. F., Fifield, F. W., 1961, Rhenium contents of rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 25**, No. 3.

Myers, A. T. and Hamilton, J. C., 1961, Rhenium in plant samples from the colorado plateau. *U. S. Geol. Survey. profess. Papers*, No. 424-B.

Noddack, I., Noddack, U. W., 1931, Die Geochemie des Rheniums. *Z. Physik, Chem.* (Leipzig), 154.

Petersen, R. G., J. C. Hamilton and A. T. Myers: An occurrence associated with uraninite in coconino county, Arizona, *Econ. Geol.* **Vol. 54**, 254—267, No. 2.

Иванов, В. В., Поплавко, Е. М. и др., 1969, Геохимия рения. "Наука", М.

Поплавко, Е. М., 1973, О некоторых вопросах геохимии рения и возможной связи медистых печаников с месторождениями нефти. Редкие эле-ты, № 7.

Поплавко, Е. М. и др., 1974, О концентрации рения в нефтях, нефтяных битумах и горючих сланцах, *Геохимия*, № 9.

Тодоров, Т., Стайков, М., 1974, О содержании Re в молибдените некоторых месторождений Болгании. Изв. геол. Ин-т. Бълг. АН. сер. рудни и нерудни. полез. ископ.

硼

Albov, S. V., 1957, On the problem of boron in ground waters of crime *Geochemistry* 1. 97.

Barsukov, V. L., 1958, Boron isomorphism in silicates. *Geochemistry* 7. 827.

Barsukov, V. L., 1960, studies on indicators of minerals of the boron content of skarns. *Geochemistry* 5. 475.

Barsukov, V. L., 1961, Some problems of the geochemistry of boron. *Geochemistry* 7. 596.

Diarov, M., 1967, Behavior of boron during formation of salt deposits, *Geochem. Intern* 4, 159.

Dunaev, V. A., 1959, Distribution of boron in some rocks of the Urals. *Geochemistry* 3. 339.

Koreshina, YU. B., 1972, Boron geochemistry in the granite-syenite intrusions in the R. Darai Piyez South Tien Shan. *Geochem. Intern* 9.

Faust, G. T., Murata, K. J., Fahey., J. J., 1956, Relation of minor element content of serpentines to their geological origin, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 10**.

Kosals, Y. A., Mazurov, M. P., 1968, Behavior of the rare alkalis, boron, fluorine, and beryllium during the emplacement of the Bitu-Dzhida granitic batholith, Southwest Baykalia. *Geochemistry* 10.

Kozin, AN., 1966, Geochemistry of boron in chloride ground waters. *Geochem. Intern* 3.

L yakhovich, V. V., 1965, Characteristics of distribution of tin and boron in granitoids. *Geochem. Intern* 2.

Mills, A. A., 1968, Boron in carbonaceous chondrites. *Nature*, 220

Miun, A. I., Zhalmina, R. E., 1962. Distribution of boron in modern lake sediments. *Geochemistry* 2.

Oborin, A. A., Zalkind, I. E., 1964, Geochemistry of boron in supergentic processes. *Geochem. Intern* 1.

Reynolds, R. C. JR., 1965, The concentration of boron in Precambrian Seas. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 29.**

Reynolds, R. C. JR., 1965, Geochemical behaviour of boron during the metamorphism of carbonate rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 29.**

Spears, D. A., 1965, Boron in some British carboniferous sedimentary rock, *Geochim. Cosmochim. et Acta* **Vol. 29.**

Starov, O. D., Khitrov, V. G., 1960, Boron in rocks and pegmatites of eastern Sayan. *Geochemistry* 5.

Stavrov, O. D., Khitrov, V. G., 1962, Possible geochemical relationship between cesium and boron. *Geochemistry* 1.

Stavrov, O. D., Portnov, A. M., 1966, Distribution of alkali metals and boron in rocks of the Burpala massif. *Geochem. Intern* 2.

Sukhorukov, F. V., Lapin, B. N., Simonova, VI, 1964, Boron in the Devonian volcanic rocks of the Gornyy Altay. *Geochemistry* 6.

Varlakov, A. S., Zhuzhgova, M. F., 1964, Geochemistry of boron in the ultramafic rocks of the Orenburg district. *Geochemistry* 4.

Wasserstein, B., 1951, South African granites and their boron content. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 1.**

Yezhkov, YU. B., Levchenko, L. V., 1972, Geochemistry of boron in granitoids (illustrated by the Chatkal region Central Tien-shan). *Geochem. Intern* 9.

Леонова, Л. Л., 1969, К вопросу об источнике бора в термальных водах горячего пляжа, *геохимия*, № 10.

Припачкин, В. А., Дубкин, А.М., 1979, О распределении газовых геохимических аномалий в печентском вулканогенно-осадочном комплексе, *Геохимия*, 2.

Смирнова, Л. Я., 1969, Бор в подземных водах меловых отложений западного предкавказья, *Геохимия*, № 3.

Отрощенко, В. Д., Вировец, В. В., Отрощенко, Л. А. и Сущевский, Л. С., 1969, Распределение бора в некоторых комплексах основных и ультраосновных пород тянь-шаня, *Геохимия*, № 7.

Хардер,Г., 1965, Геохимия бора. Изд-Во "недра". Москва.

碳

Pytkowicz, R. M., 1967, Carbonate cycle and the buffer mechanism of recent oceans, *Geochim. et Cosmoch-*

sm. Acta, **Vol. 31.**

Wada, H., 1977, Isotopic studies of graphite in metemorphosed carbonate rocks of central Japan, Geochemi. J., **Vol. 11.**

Доленко, Г. Н., 1978, Углерод и его соединения в эндогенныхпроцессах минералооброзования, Киев, "Наукова Думка".

Жовтуля, Б. Д., 1978, Распределение соеделений углерода в магматических породах Закарпатья, В кн Углерод и его соедилении в эндогенных процессах минерало-оброзования, Киев, "Наукова Думка",

Кадик, А.А. и др., 1976, Режим воды и углекислоты при образовании и дегазадии кислых магм, *Геохимия*, № 8.

Каржавин, В. К., 1970, Термодинамическое равновесие и условия существования углеводородных газов в магматическом процессе, *Геохимия*, № 10.

Мамчур, Г. П., и др., 1975, О природе CO_2 из графита по изотопному составу углерода. *Геохимия*, №6.

Флоровская, В. Н., 1967, Геохимия углеродистых веществ в эндогенном минералообразовании, Вестник Мгу.

Хитаров, Н. И., 1956, К геохимии углекислоты в гранитных интрузиях, *Геохимия*, № 2.

Хитаров, Н. И., 1956, Экспериментальная характеристика части системы H_2O-CO_2, *Геохимия*, № 3.

氮

Barker, D.S., 1964, Ammonium in alkali feldspars, *Am. et Mineral.* **Vol. 49.**

Erd, R. C. et al., 1964, Buddingtonite, an ammonium feldspar with zeolitic water, *Am. et Mineral.* **Vol. 49**

Itihara, Y., 1979, Ammonium in biotite from metamorphic and granitic rocks of Japan, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 43.**

Mayne, K. I., 1957, Natural variations in the nitrogen isotope abundance ratio in igneous rock, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 12.**

Stevenson, F. J., 1962, Chemical state of the nitrogen in rock, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 26.**

Stevenson, F. J., 1959, On the presence of fixed ammonium in rock, *Science*, No. 3369.

Багму, Н. Н., и др., 1975, Э П Р Ион-радикала NH_3^+ в полевых шпатах, *Геохимия*, № 10.

Виноградов, А.П., и др., 1963, Аммиак в метеоритах и изверженных горных породах, *Геохимия*, № 10.

Миловский, А. В., и др., 1967, Вопросы геохимии азота. Вестник МГУ., № 2.

Миловский, А. В., 1970, О взаймных тенденция в содержания азота и аргона в породах различной степени метаморфизма, *Геохимия*, № 9.

Чупис, Н.Е., 1975, К вопросу геохимии аммония и азота в подземных водах. *Геохимия*, № 11.

磷

Koritning, S., 1965, Geochemistry of phosphorus, I. The replacement of Si^{4+} by P^{5+} in rock forming silicate minerals, *Geochim. et cosmochim. Acta.* **Vol. 29.**

Бродская, Н. Г., 1974, Эндогенный источник фосфора и его роль в образований фосфоритов, В Роль вулканизма в образовании фосфоритов, Изд-во "Наука".

Герасимовский, В. И., и др., 1963, К геохимии фосфора в нефелиновых сиенитах, *Геохимия*, № 10.

Герасимовский, В. И., и др., 1975, О содержании фосфора и фтора в эффузивных породах Исландии, *Геохимия*, № 12.

Груза, В.В., 1970, Фосфор в генетических сериях магматических пород, *Геохимия*, № 3.

Козлов, А. А., 1975, Некоторые особенности связи урана с фосфором фосфоритов Русской платформы, *Геохимия*, № 3.

Смирнов, Ф. Л., и др., 1971, Петрохимические особенности габбро-диоритовых пород Ошурковского месторождения апатита, *Изв. АН СССР.* Сер. Геол. №. 12.

Смирнов, Ф. Л., и др., 1975, Геохимическая связь золота и фосфора и ее значение в оценке перспектив золотоносности Алданского щита, *Геохимия*, № 1.

Ченцов, И.Г., 1973, Некоторые вопросы геохимии урана и фосфора в магматических и гидротермальном процессах, В Очерки геохимии отдельных элементов, Изд-во "Наука".

Ченцов, И. Г., 1962, О некоторых формах миграции фосфора, В Вопросы геохимии, № 5, М., Изд-во Акад. Наук СССР.

氧

Barth, T.F.W., 1948, Oxygen in rocks: A basis for petrographic calculations. *J. Geol.*, 56.

CAMERON, A. G. W., 1966, Abundances of the elements In: Handbook of physical constants (Clar, ed) *Geol Soc. Amer.* Mem 97.

CHIPMAN, J., 1961, The free energy of sillic J. A. Chem. Soc 83.

DARKEN, L S and GURRY, R. W., 1946, The system ironoxygen II equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases *J Amer Chem Soc* 68

ELLIS, A. J., 1957, Chemical equilibrium in magmatic gases. *Amer. J. Sci.* 255.

ERNST, W G., 1960, The stability relations of magnesioriebeckite *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 19**

FUDALI, R. F., Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 29**

HEPIN, AE and CNIER, A , 1966, A determination of the neutral composition, number density, and temperature of the upper atmosphere from 120 to 200 kilometers with rocket-borne mass spectrometers. *J. Geophys.* Res 71.

JURSA, AS., NAKAMURA, M., and Tanaka, Y., 1965, Molecular oxygen distribution in the upper atmosphere. *J. Geophys. Res* 70.

MIYASHIRO, A., 1964, Oxidation and reduction in the earth's crust with special reference to the role of graphite. *Geochim et Cosmochim. Acta* **Vol. 28.**

HUAN, A., 1958, Phase qequilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states. *Amer J. Sci.* 256.

NOCKOLDS, SR., 1954, Average chemical compositions of some igneous rocks. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 65.

NOCKOLDS, S R., 1953, The geochemistry of some igneous rock series *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 4.**

Валяд, Р., 1968, Геохимические особенности распределения фтора и воды в изверженных пород Земной коры *"геохимия"* № 6.

Кадик, А. А., Лебедев, Е. Б., Хитаров, Н. И., Вода в магматических расплавах М. "Наука".

Кадик, А. А., Луканин, О. А., 1973, Поведение воды и углекислоты в матматических процессах, определеемое их растворимостью, *Геохимия*, № 2.

硫

AULT, WU and Kulp, J. L., 1959, "Isotopic geochemistry of sulphur", *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 16.**

BERNER, R. A., 1963, Electrode studies of hydrogen sulfide in marine sediments. *Geochim et Cosmochim. Acta* **Vol. 27.**

Holser, W. T. and Kaplan, I. R., 1966, Isotope geochemistry of sedimentary sulfates", Chem. Geol., 1.

Thode, H. G., Wanless, R. K. and Wallouch, R., 1954, The origin of native sulphur deposits from isotope fractionation studies, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol.** 5.

Жабина, Н. Н., Демидова, Т. П., Морозов, А. А., 1979, Соединение серы в сомалийской котловине индийского океана, *Геохимия*, № 12.

Лапин, А.В., 1979, Поведение фтора и сер в процессе эволюции карбонатитов, *Геохимия*, №8.

Ефремов, Т. М., Загрузина, И. А., 1977, Распределение серы в некоторых мезозойских гранитоидных массивах северо-востока СССР, *Геохимия*.

Кузнецова, С. Я., Кригмакл, Д., 1978, Растворность серы в силикатных расплавах моделях природных магм, *Геохимия*, № 2.

Виноградов, А. П., Гриненко, Л. Н., 1971, Источники серы и неко торые вопросы формирования сульфидных залежей колчедаанного типа в осадочныетолщах, *Геохимия*, № 10.

Трошин, Ю, П., 1978, Геохимия легучих компонентов в магматических породах ореолах и рудах восточного забайкалья. Изд-во "наука".

氟

BLOXAM, T. W., THOMAS, R. L , 1969, Fluorine in carboniferous shales from the South Wales coalfield, *Chem. Geol.*, 5.

COATS, R R., GOSS, W D , RADER, L F., 1963, Distribution of fluorine in unaltered silicic volcanic rocks of the Western conterminous United States, *Econ. Geol.*, **Vol. 58.**

HUANG, W. H., JOHNS, W. D., 1967, The chlorine and fluorine of geochemical standards. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31.**

NABOKO, S. I., 1957, A case of gasous fluorine metasomatism of an active volcano. *Geochemistry* 5.

NEM, D., 1968, Fluorine in lamprophyre and lamproid rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 32**

SJAVROV, O. D., UKHANOV, A.V., 1971, Alkali elements and fluorine in rocks and minerals of the mantle.

Geochem. Intern 8.

STUEBER, A. M., HUANG, W.H., JOHNS, W. D., 1968, Chlorine and fluorine in ultramafic rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 32.**

Анфилогов, В. Н., Брагина, Г. И., 1979, Структурное положение фтора и хлора в силикатном расплаве, *Геохимия*, № 1.

Валах, Р., 1968, Геохимические особености распределения фтора и воды в изверженных породах земной коры, *Геохимия*, № 6.

Герасимовский, В. И., Савинава, Е. Н., 1969, О содержании фотора в вульканических юродах восточноаффиканской рифтовой зоны, *Геохимия*, № 12.

Крайнов, С. Р., Мертков, А. Н.. 1969, О существовании в глубоких горизнтах ловозерского массива фтораликатных рассолов с резкоизелоиной (pH12) реакцией, *Геохимия*, № 7.

Крайнов, С. Р., Кирюхин, В. К., Василькова, И. В., 1975, Состояния фтор в подземных волах с околонейтральной и щелочной реакцией, *геохимия*, № 1.

Костецкая, Е. В., Мордвинова, В. И., 1968, Распределение фтора в минералах гранитоидов Джидинского Комплекса (западное забайкалье), *Геохимия*, №5.

Остафийчук, И. М., 1977, Распределение фтора в плиоплейстоценовых вулканических ассоциациях Армении, *Геохимия*, № 5.

Тропин, Ю. П., 1978, Геохимия летучих компонентов. в магматических породах ореолах к рудах восточного забайкалья. Изд.во "наука" сиб. отд. новсибирск.

氯

BERKEY, E., FISHER, D. E., 1967, The abundance and distribution of chlorine in iron meteorites, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 31.**

BILLINGS, GK., WILLIAM, H. H., 1967, Distribution of chlorine in terrestrial rocks a discussion. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31.**

CATTERMOLE F. J., FUGER, 1951, The abundance and distribution of fluorine and chlorine in a layered intrusion at Rhiw, North Wales. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 33.**

EVANS; B. W., 1969, Chlorine and fluorine in micas of pelitic Schists from the sillimanite-orthoclase isograd, Maine. *Amer. Mineralogist* No. 4.

FUGE, R., POWER, G. M., 1969, chlorine and fluorine in granitic rocks from S W. England. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 33.**

GERASIMOVSKLL, V.I., TUZOVA, A. M., 1964, Geochemistry of chlorine in nepheline syenites. *Geochem. Intern* 1.

GOLES, G. G., GREENLAND, L. P., JEROME, D. Y., 1967, Abundances of chlorine, bromine and iodine in meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 31.**

GREENLAND, L., LOVERING, J. F., 1965, Minor and trace element abundance in chondritic meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 29.**

GREENLAND, L., LOVERING, J F., 1966, Fractionation of fluorine, chlorine and other trace elements during differentiation of a tholeiitic magma. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 30.**

HUANG, W. H., JOHNS, W. D., The chlorine and fluorine contents of geochemical standards, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **Vol. 31.**

JOHANSEN, O., STEINNES, E., 1967, Determination of chlorine in U. S. G. S standard rock by neutron activation analysis. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **Vol. 31.**

JOHNS, W. D., HUANG; W. H., 1967, Distribution of chlorine in terrestrial rocks. *Geochim. et Cosmochim Acta*, **Vol. 31.**

KURODA, P. K., Sandell, E. B., 1953, chlorine in igneous rocks, *Bull. Geol. Soc. Amer.* 64.

KOSTETSKAYA, E. V., 1961, Some regularities of distribution of chlorine in the nepheline syenites of the Lovozevo Massif. Geochemistry.

OGITA, H., NAKAL, N., OA NA., S., 1967, Chlorine in sedimentary rocks. *Geochem. J.* No. 1, 139.

VINOGRADOV, A. P., 1962, Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rock of the Earth's Crust, Geochemistry 641.

Герасимовскии, В. И., Шевалеевский Карпшина,, В. А., 1977, Хлор в эффузивных породах исландшь, *Геохимия*, № 6.

Сотников, В. И., Никитина, Е. И., Хлор и фтор в эндогенном процессе, *Геохимия*, № 2.

溴

Быкова, Е. Л., Швец, В. М. и др., 1969, Значение водорастворенных органических веществ в формир-

овании иодно-бромных вод. *Совет. геол.* № 10.
Натаров, В. Д., Клещев, М. И. и др., 1973, Изучение закономерности распределения брома в подземных водах Кривбасса. *"Разведка и охрана недр"* № 1.
Овчинников, Н.В. 1960, Некоторые закономерности изменения химического состава подземных вод Азово-Кубанского пригиба и распространения в них йода и брома. *"Геология и разведка"*, № 1.
Розен, Б. Я., 1970, Геохимия брома и йода. М. "Наука".

碘

Быкова, Е. Л., Швец В. М. и др., 1969, Значение водорастворенных органических веществ в формировании йодно-бромных вод. Совет геол, № 10.
Натаров, В.Д., Клещев, М.И. и др., 1973, Изучение закономерности распределения брома в подземных водах Кривбасса. *Разведка и охрана недр*, № 1.
Овчинников, Н. В., 1960, Некоторые закономерности изменения химического соства подземных вод Азово-Кубанского пригиба и растростанения в них йода и брома., *Геология и разведка*, № 1.
Розен, Б.Я., 1970, Геохимия брома и йода. М. "Наука".

氢

Bonner, F. T. et al., 1961, Chlorine-36 and deuterium study of Great basin lake waters. *Geochim. et Cosmochim., Acta*, **Vol. 25.**
Kuroda, Y. et al., 1974, D/H fractionation of coexisting biotite and hornblede in some granitic rock masses, *Econ. Geol.* **Vol. 69.**
Kuroda, Y. et al., 1974, A preliminary study on D/H ratios of hornbledes from granites and ultramafic-mafic rocks, *Geochemical Journal*, **Vol. 8.**
Lawrence, J. R. et al., 1972, Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. *Geochim. et Cosmochim., Acta*, **Vol. 36.**
Smith, G.I., 1972, Studies of quaternary saline lakes-1. Hydrogen isotope fractionation in saline minerals, *Geochim. et Cosmochim., Acta*, **Vol 36.**
Бершов, Л. В., 1970, Атомарный водород и метан в некоторых природных минералах, *Геохимия*, № 10.
Вовк, И. Ф., 1978, О природе водорода в месторождениях калийных солей, *Геохимия*, № 1.
Кабик, А. А., и др., 1972, Совместная растворимость воды и углекислоты в расплавах гранитного и базальтового состова при высоких давлениях, *Геохимия*, № 12.
Кабик, А.А., и др., 1973, Поведение воды и углекислоты в магматических расплавах, определяемое их растворимостью, *Геохимия*, № 2.
Савченко, В.П., и др., 1958, Об образовании свободного водорода в земной коре, обусловленном восстановительном действием продуктов радиоактивного превращения изотопов, *Геохимия*, № 1.

惰性气体元素

邬琪竹，1976，氡气测量在地质找矿中的应用，原子能出版社。
侯德封、欧阳自远、于津生，1974，核转变能与地球物质的演化，科学出版社。
Bogard, D. D., 1973, Noble abundances of the Haverö, Dingo Pup Donga, and North Haig ureilites, *Geochim. et Cosmochim., Acta*, **Vol. 37.**
Downing, R. G., 1977, Josephinite: A terrestrial alloy with radiogenic xenon-129 and the noble gas imprint of iron meteorites, *Geochemical Journal*, **Vol. 11.**
Drozd, R. J. et al., 1977, Systematics of iodine-xenon dating, *Geochemical Journal*, **Vol.** 11.
Jeffery, P. M., 1970, Primordial noble gases in separated meteoritic minerals, *Geochim. et Cosmochim., Acta*, **Vol. 34.**
Kuroda, P.K. et al., 1977, Abundances and isotopic compositions of rare gases in granites, *Geochemical Journal*, **Vol. 11.**
Kuroda, P. K. et al., 1977, Xenon and krypton isotope anomalies in the Besner Mine, Ontario, Thucholite, *Geochemical Journal*, **Vol. 11.**
Manuel, O. K., 1979, Isotopically anomalous noble gases in carbonaceous chondrites, *Geochim. et Cosmochim., Acta*, **Vol. 43.**
Manuel, O. K. et al., 1964, Noble gases in the Bruderheim chondrite, *Geochim. et Cosmochim., Acta.*, **Vol. 28.**
Mazor, E., 1970, Noble gases in carbonaceous chondrites, *Geochim. et Cosmochim., Acta*, **Vol. 34.**

Pepin, R. O., 1968, Neon and xenon in carbonaceous chonrites, In Origin and distribution of the elements, Oxford, Pergamon. Srinivasan, B., 1977, Noble gases in six ordinary chondrites: comparison of expose ages from noble gases with Al ages, *Geochim. et Cosmochim., Acta,* **Vol. 41.**
Гергинг, Э. К., 1976, Изотопы гелия и аргона в породообразующих минералах, *Геохимия,* № 11.
Ломоносов, И.С., 1976, Изотопый состав гелия и аргона в некоторых гидротермах Байкальской рифтовой зоны, *геохимия,* № 11.
Несмелова, З. Н., 1970, Особенности изотопного состава некоторых легких элементов Газов урупского медноколчеданного месторождения, *Геохимия,* № 8.
Толстихин, И. Н., 1975, Изотопы легких инертных газов в мантии земли, коре и атмосфере, *Геохимия,* № 5.
Толстихин, И. Н., и др., 1975, Изотопные отношения He^3/He^4 и/He^4/Ar^{40}/рад в породах земной коры. *Геохимия,* № 11.
Тугаринов, А. И., и др., 1975, О потоке гелия в зонах разломов и на эндогенных месторождениях, *Геохимия,* № 11.
Шуколюков, Ю. А., 1975, Новый ксеноновый нейтронно-индукционный метод ядерной геохронологии,/ Xe_s-Xe_n-метод/, *Геохимия,* № 11.
Шуколюков, Ю. А., 1963, Изотопы ксенона в монацитах, *геохимия,* № 6.
Гинзбург, А. И., и др., 1975, О содержании избыточного аргона в поллуцитах, *Геохимия,* № 12.